ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

157. BAND, 1/2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1931

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

P. Walden, Über den Zustand geschmolzener Salze. (Eingegangen am 9. 10. 31.)

H. Freundlich und *R. v. Recklinghausen*, Über die Kinetik der Koagulation an Grenzflächen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 31.)

K. Fajans und *T. Erdey-Grúz*, Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 30.)

A. Frumkin, *R. Burstein* und *P. Lewin*, Über aktivierte Kohle. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 31.)

H. Staudinger und *Eiji Ochiai*, Über hochpolymere Verbindungen. 57. Mitteilung. Viskositätsmessungen an Lösungen von Fadenmolekülen. (Eingegangen am 20. 10. 31.)

Seisurô Tamaru, *Kengo Siomi* und *Masaaki Adati*, Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. I. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumcarbonat mittels Hochtemperaturvakuumwaage. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 10. 31.)

J. C. Ghosh und *B. C. Chakravarty*, Die Dunkelreaktion zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat mit Ammoniumpersulfat als Katalysator: Experimenteller Beweis für die Bildung einer Zwischenverbindung aus Quecksilberchlorid und dem Oxalation. (Eingegangen am 5. 10. 31.)

Verdünnungswärmen einiger 2-1-wertiger bzw. 1-2-wertiger Salze in grosser Verdünnung bei 25° C. II.

$Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, einschliesslich einiger neuerer Messungen am $MgSO_4$ und $CaSO_4$ [1]).

Von

E. Lange und H. Streeck.

33. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen[2]).

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 7. 31.)

Es werden einige apparative Verbesserungen an einem Differentialcalorimeter früher beschriebener Art geschildert. Die hiermit bei 25° C unterhalb 0·1 bis 0·0001 mol. mit einer Genauigkeit von durchschnittlich ±1% gemessenen Verdünnungswärmen von 4 Erdalkalinitraten und 5 Alkalisulfaten sowie einige neuere Messungen am $MgSO_4$ und $CaSO_4$ werden tabellarisch und kurvenmässig angegeben.

Die V_m-Kurven der neuen 2-1- und 1-2-wertigen Salze zeigen in den grössten Verdünnungen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die der früher gemessenen 2-1-wertigen Chloride und Bromide. Auffallend sind jedoch die grossen individuellen Unterschiede innerhalb der Nitrate, so dass vor allem die Φ_m-Werte des Bariumnitrates schon in der Konzentration 0·006 mol. negativ werden. Im Einklang mit dem früheren Befund steht die Antibasie zwischen der Abstufung von V_m und dem Radius r des variierten wasserfreien Ions bei Salzen mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion.

Die einzige bisher von diesem allgemeinen Befund beobachtete Ausnahme, die Abstufung der V_m-Kurven: $V_{MgSO_4} < V_{CaSO_4}$, wurde durch neue, verbesserte Messungen dieser Verdünnungswärmen geprüft und oberhalb der Konzentration 0·002 mol. bestätigt gefunden. Unterhalb dieser Konzentration lassen sich zwischen den V_m-Kurven dieser beiden Salze keine ausserhalb der Fehlergrenze liegenden Unterschiede feststellen.

I. Bemerkungen zur Messmethodik.

Die an dem verwendeten neuen Differentialcalorimeter zur Erhöhung der Betriebssicherheit angebrachten Verbesserungen erstreckten sich vor allem auf die Aufrechterhaltung einer hohen dauerhaften Isolation in allen Teilen des Stromkreises Thermosäule—Gal-

[1]) Ältere Messungen am $CaSO_4$ vgl. Nr. 27. [2]) Frühere Mitteilungen Nr. 1 bis 29 in Nr. 29, E. Lange und H. Streeck, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 1. 1931; Nr. 30. Naturw. **19**, 359. 1931; Nr. 31. Z. Elektrochem. **37**, 698. 1931; Nr, 32. E. Lange und A. L. Robinson, Chem. Rev. **9**, 89. 1931.

vanometer; dies wurde erreicht durch einen wirksamen Schutz vor allem der im Innern des Calorimeters befindlichen Kontakte und Leitungen gegen hinzukommende Verunreinigungen, z. B. durch Abscheidung von Wasser auf deren Oberfläche, was Kriechströme und elektrolytische Nebenschlüsse zur Folge hat. Ausserdem war es sehr wichtig, restliche elektrolytische Verunreinigungen auf der Thermosäule durch sorgfältige Reinigung zu beseitigen, weil hierdurch störende Restpotentiale auch bei Temperaturgleichheit bedingt waren. Ferner möge im folgenden auch das elektrische Schaltungsschema erläutert werden.

A. Thermosäule.

Wegen der restlichen Isolationsstörungen, die bei Dauerbetrieb in der in Nr. 21 eingehend beschriebenen Thermosäule von Zeit zu Zeit auftraten, sind wir zu einem verbesserten Modell, zu einer auf einem ganz ähnlichen Prinzip beruhenden „Metallkastenthermosäule" übergegangen, deren Einzelheiten aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich sind. Bei der Herstellung einer der 2000 Lötstellen zwischen einem Eisen- und Konstantandraht wird über die beiden, vorher gut verzinnten Drahtenden ein kleiner Messingring (Höhe 1 mm, ⌀ 2·5 mm) geschoben und dessen innerer Teil mit Lötzinn ausgefüllt. Der Blechkasten zur Aufnahme der Thermosäule ist oben durch einen aufgelöteten Metalldeckel verschlossen, in welchen für die elektrischen Zuführungen zur Thermosäule vier Glasrohre eingekittet sind. Durch eine ebenfalls im Deckel befindliche, verschliessbare Füllöffnung kann das Innere der Metallkastenthermosäule im Bedarfsfalle mit einer Flüssigkeit (Vaseline, siehe unten) gefüllt werden.

Als Voraussetzung einer dauernden Brauchbarkeit der Thermosäule hat es sich als notwendig erwiesen, diese vor dem Einbau auf das sorgfältigste von restlichen Spuren von Elektrolyten zu befreien. Sie wurde deshalb wiederholt mit warmem Wasser behandelt, welches sorgfältig durch mehrfaches Auswaschen mit absolutem Alkohol, dieser wieder durch Ligroin verdrängt wurde. Die letzten Reste des Ligroins wurden durch häufiges mehrstündiges Erhitzen im elektrischen Trockenschrank und Abpumpen entfernt. Ausserdem wurde die Thermosäule zur Stabilisierung (dauernde Fernhaltung von Wasser und Elektrolyt, Herstellung definierter Wärmeleitungsverhältnisse in der Thermosäule) in dem Metallkasten in Vaseline eingebettet. Diese wurde heiss eingefüllt, zurückgebliebene Luftreste konnten aus dem Blechkasten am besten durch Abpumpen entfernt werden. Erst nach

mehrfacher Wiederholung dieser Behandlung gelang es, die Resteffekte der Thermosäule genügend weitgehend zu vermindern. Zur

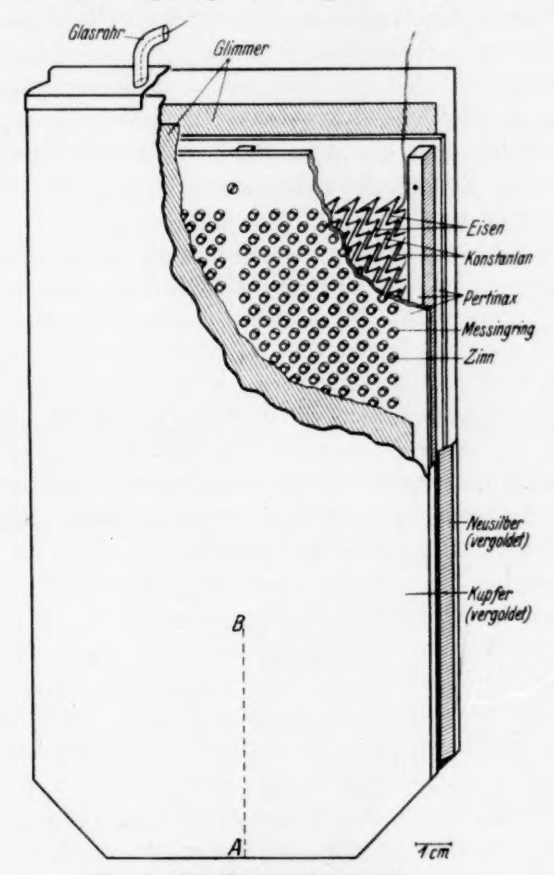


Fig. 1. Metallkastenthermosäule.

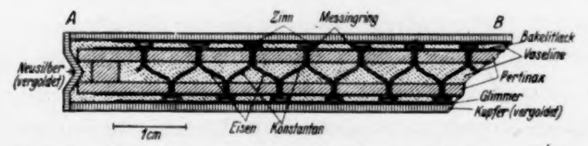


Fig. 2. Schnitt *A—B* durch die Metallkastenthermosäule.

Beseitigung solcher restlichen Störungseffekte hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Thermosäule längere Zeit mit einem grösseren Strom (bis zu 1 Amp.) „auszuheizen". Es ist vielleicht nicht aus-

geschlossen, dass diese Resteffekte durch langsame Strukturänderungen der thermo-elektrisch wirksamen Metallteile (Rekristallisation) bedingt sind, die durch das Ausheizen schneller zum Gleichgewicht gebracht werden. Eine so vorbereitete Thermosäule scheint allen Anforderungen zu entsprechen, wie sich aus einem nunmehr einjährigen störungsfreien Betrieb (z. B. ausreichend konstante Temperaturgänge) ergeben hat. Hierauf beruht auch die stets gleich gebliebene gute Reproduzierbarkeit der calorimetrischen Messungen ($\pm 1\%$), die mit dem neuen Modell erreicht wurde.

Bei der Messung eines Wärmeeffektes, dessen Entstehung und Ausbreitung in der Calorimeterflüssigkeit ohne wesentliche Trägheit vor sich geht, muss man eine gewisse Trägheit der Messanordnung in Kauf nehmen, die bedingt ist 1. durch die Trägheit, mit der das Innere der Thermosäule einer Temperaturänderung folgt, 2. durch die Trägheit des Galvanometers, die dadurch verursacht wird, dass dieses zur Erreichung einer grossen Empfindlichkeit „überaperiodisch" eingestellt ist (d. h. der gesamte Widerstand des Galvanometerkreises war kleiner als der sogenannte Grenzwiderstand). Beide Trägheitsursachen wurden möglichst getrennt voneinander geprüft. Zu dem Zwecke wurde zunächst bei richtigem äusseren Grenzwiderstand von 300 Ω die Trägheit in der Einstellung des Galvanometers auf eine plötzlich hinzutretende Zusatzspannung bestimmt; sie ergab sich zu 6 Sekunden. Bei dieser Einstellungsgeschwindigkeit des Galvanometers, d. h. bei verminderter Temperaturempfindlichkeit der gesamten Messanordnung, wurde nunmehr die Trägheit der Thermosäule bestimmt. Es ergab sich, dass bereits 3 Sekunden nach dem Einschalten des Heizstromes das Galvanometer den Beginn der Heizung anzeigte, die vollständige Auswirkung der Aufheizung von 2 Sekunden dauerte in der linken Calorimeterhälfte 75 Sekunden, in der rechten 48 Sekunden. Diese Unsymmetrie ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Thermoelemente auf der rechten Seite der Thermosäule näher und fester an der Wand des Blechkastens anliegen als auf der linken.

Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen wurde zur Erhöhung der Einstellgeschwindigkeit kein besonderer Zusatzwiderstand eingesetzt, sondern der gesamte Widerstand des Galvanometerkreises setzte sich lediglich aus den 75 Ω der Thermosäule und den 25 Ω des Galvanometers zusammen, war also kleiner als der Grenzwiderstand = 300 Ω. Die dadurch bedingte Trägheit des Galvanometers allein wurde zu 40 Sekunden gefunden. Die unter diesen Bedingungen

vorhandene Gesamtträgheit ergab sich bei elektrischen Aufheizungen erwartungsgemäss in der Grösse der grösseren Trägheit der Thermosäule. Dies wirkt sich aber nicht störend aus, da die vor und nach der Wärmetönung aufgenommenen Temperaturgänge über mehrere Minuten praktisch geradlinig sind und eine Extrapolation des Anfangs- und Endganges bis zu einem mittleren Zeitpunkt auf etwa $\pm 0 \cdot 5$ mm gestatten. Die Untersuchungen haben ergeben, dass bei der höheren Empfindlichkeit trotz der grösseren Gesamtträgheit doch noch genauere Messresultate zu erhalten sind als bei geringerer Trägheit und halber Empfindlichkeit. Es wurde deshalb ein grosser Teil der Messungen bei der höheren Galvanometerempfindlichkeit von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Grad/mm/3 m ausgeführt.

Die Wärmeleitung zwischen den beiden Calorimeterhälften durch die Thermosäule und durch die Seitenwände[1]) des Metallkastens hindurch entspricht einer Wärmeleitungskonstanten von $-\frac{d\Delta T}{\Delta T \cdot \text{Min.}} = 0 \cdot 05$, sie ist also nicht wesentlich ungünstiger als die der glasisolierten Thermosäule (0·037). Die durch diese Wärmeleitung an sich bedingte Fehlermöglichkeit wirkt sich aber praktisch nicht wesentlich aus, da bei der Extrapolation von Anfangs- und Endgang (analog den Verhältnissen in der nichtadiabatischen Calorimetrie) die während des Reaktionsverlaufes (2 bis 3 Minuten) auftretenden Wärmeverluste weitgehend vermindert werden; bei grösseren kompensierten Wärmetönungen spielen solche restliche Wärmeverluste eine relativ noch geringere Rolle. Gegenüber der Steigerung der Betriebssicherheit kann deshalb dieser kleine Nachteil als unwesentlich bezeichnet werden.

B. Weitere Verbesserungen.

Da der zum Zwecke des leichten Auswechselns der Thermosäule in das Dewar-Gefäss eingekittete Pertinaxrahmen sich bisweilen schon nach einer gewissen Benutzungszeit verzog und sich von der Glaswand löste, wurde er zur Erreichung einer grösseren Stabilität ersetzt durch einen Metallrahmen, der zur Verminderung der Wärmeleitung innen hohl ist, und dessen Querwände aus Neusilberblech bestehen.

---

[1]) Zur Verminderung derselben wurden die Querwände des Blechkastens aus Neusilberblech hergestellt.

Da die eingekitteten Dewar-Gefässe mehrfach an ihrem Schmelzrande sprangen und dafür vielleicht der feste Kitt die Ursache darstellte, gingen wir dazu über, den Bleiglätte-Glycerin-Kitt (siehe Nr. 21, *A* in Fig. 4) nur bis etwa 1 cm unterhalb des Schmelzrandes des Gefässes hochzuführen. Die verbleibende Fuge wurde mit einer Lanolinwachsmischung ausgefüllt, die im Trockenschrank aufgeschmolzen wurde.

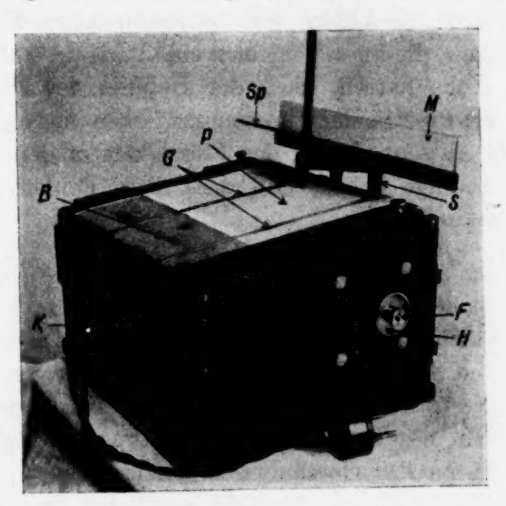
Für die elektrische Isolation der Zuführungsdrähte zur Thermosäule und zu den Heizern gegen das Wasser des Aussenbades haben sich eingekittete und durch Gummischlauch verbundene Glasröhren nicht als ausreichend und dauerhaft erwiesen. Deshalb werden hierfür nur noch Bleikabel verwendet, deren Bleimäntel mit der Messingfassung des Gefässes verlötet sind. Entsprechend werden die bisher frei durch den mit Wasserdampf gesättigten inneren Luftraum des Gefässes geführten Leitungen und auch die Anschlussstellen durch übereinander schiebbare Glasrohre mit Gummiverbindungen vor dem Zutritt der Feuchtigkeit geschützt, da sich sonst auf den Drähten Wasserdampf kondensierte und dies zum Auftreten thermoelektrischer und elektrolytischer Störungen führte. Durch diese Verbesserung und durch Erdung sämtlicher Bleimäntel wie auch des Blechkastens der Thermosäule konnten solche Resteffekte weitgehend ausgeschaltet werden.

Um das Calorimeter auch für thermochemische Untersuchungen in Lösungen benutzen zu können, die die eintauchenden Metallteile allmählich angreifen, wurden die Metallwandpipetten und der Blechkasten der Thermosäule vergoldet.

Die halbautomatische Aufzeichnung des Temperaturganges, auf die schon in Nr. 21, S. 66 hingewiesen worden ist, wurde mit einem etwas verbesserten Apparat vorgenommen. Gegenüber einer ganzautomatischen Aufzeichnung von Galvanometerausschlägen, wie sie z. B. mit laufendem Bromsilberpapier durchgeführt werden kann, hat erstere den für unsere Zwecke wichtigen Vorteil, den Temperaturverlauf während eines Versuches sofort ablesen zu lassen. Da dieser Fall vielleicht auch bei anderen Arbeiten eintreten kann, sei in Fig. 3 eine Aussenansicht dieses Schreibapparates wiedergegeben, ohne auf den Mechanismus näher einzugehen.

An den in Nr. 21 beschriebenen Pipetten wurde insofern eine kleine Änderung angebracht, als der Glasstab, der den in das Glasrohr einzusetzenden Abschlussglasstopfen trägt, durch ein Glasrohr er-

setzt wurde, welches am unteren Ende (in der Nähe des Stopfens) eine seitliche Öffnung besass, die es gestattet, den im Glasrohr oberhalb



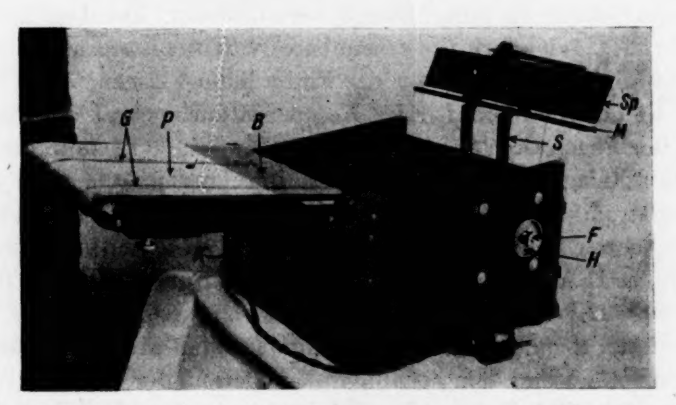


Fig. 3. Halbautomatische Schreibapparatur zur Aufzeichnung von Galvanometerausschlägen. M = Mattscheibe; S = Schlitten, mittels des (nicht erkennbaren) Handgriffes K waagerecht verschiebbar; Sp = Spiegel; P = Millimeterpapier, durch die beiden Gummischnüre G auf dem laufenden Band B befestigt; F = Feststellschraube, zur Kopplung von B an das (nicht sichtbare) Getriebe; H = Handschraube zur Nachstellung des laufenden Bandes B.

des Glasstopfens bleibenden Überschuss der eingefüllten Lösung nach der Pipettenfüllung abzupumpen. Soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, sind dadurch die Temperaturgänge nach Verdünnungs-

wärmen, die bisweilen eine auffallende, nicht nur durch Wärmeleitung erklärbare Änderung gegenüber dem Anfangsgang aufwiesen, wesentlich störungsfreier. Es scheint, als ob die erwähnten Flüssigkeitsreste in den Glasröhren, die im allgemeinen eine variable, auf beiden Seiten verschiedene Höhe hatten, nach der Hebung des Pipettenstopfens beim Öffnen der Pipette einen unsymmetrischen, zusätzlichen Wärmefluss zwischen Aussenbad und der Flüssigkeit in den beiden Calorimeterhälften bedingt haben, und dass diese Fehlerquelle nunmehr wesentlich vermindert ist.

C. Das Schaltungsprinzip.

Bei der elektrischen Anlage handelte es sich erstens darum, gegebenenfalls kleine Thermokräfte möglichst genau messen zu können, und zweitens um die (mittelbare) Bestimmung der Spannung an den vom Feinheizstrom durchflossenen Heizern. Ferner sollte die Möglichkeit bestehen, die Thermosäule unter Umgehung aller Zwischenapparate direkt an das Galvanometer anzuschliessen, um auf diese Weise bei der eigentlichen Messung möglichst frei von restlichen Störungseffekten zu sein. Diesen verschiedenen Zwecken dient die aus der Fig. 4 im Prinzip erkennbare Schaltungsanlage. G ist ein Drehspul-Spiegelgalvanometer der Firma Kipp & Zonen, Delft, Modell *Ze*, K ist ein thermokraftfreier Kompensationsapparat mit fünf Dekaden der Firma O. Wolf, Berlin[1]). Mit der Wippe II kann die Kompensationsanlage je nach Bedarf an die Thermosäule oder an im Feinheizstromkreis liegende kleine Hilfswiderstände angeschlossen werden, deren Widerstandszahlen in einem geeichten Verhältnis zu den beiden Heizerwiderständen stehen ($W_1 = 0{\cdot}0096\ \Omega$, $W_2 = 0{\cdot}1002\ \Omega$, $W_3 = 0{\cdot}9993\ \Omega$, $H_L = 32{\cdot}23\ \Omega$, $H_R = 32{\cdot}24\ \Omega$). Die jeweilige Heizenergie kann demnach aus dem Spannungsabfall an einem passenden Hilfswiderstand und dem bekannten Widerstand der Heizer berechnet werden. Die Regulierung des Feinheizstromes erfolgt durch einen Stöpselrheostaten W_4 unter Benutzung des Amperemeters A als Kontrollinstrument. Um grössere Temperaturdifferenzen zwischen der Calorimeterflüssigkeit und dem Aussenbad schneller ausgleichen zu können, kann die Feinheizstromquelle durch eine stärkere „Grobheizstromquelle“ ersetzt werden. Sämtliche Leitungen bestehen aus Bleikabel, deren Mäntel geerdet sind. Die Umschalter I und II sind

[1]) Der Kompensationsapparat ist beschrieben bei H. Diesselhorst, Z. Instr. 28, 1. 1908.

ebenso wie die beiden Stromwender aus reinem Kupfer und befinden sich zur Vermeidung von Thermokräften in einem gerührten Ölbad. Weitere Einzelheiten sind aus der Fig. 4 direkt zu entnehmen. In bezug auf die Heizstromverteilung sei auf eine frühere Veröffentlichung verwiesen (Nr. 21, S. 67).

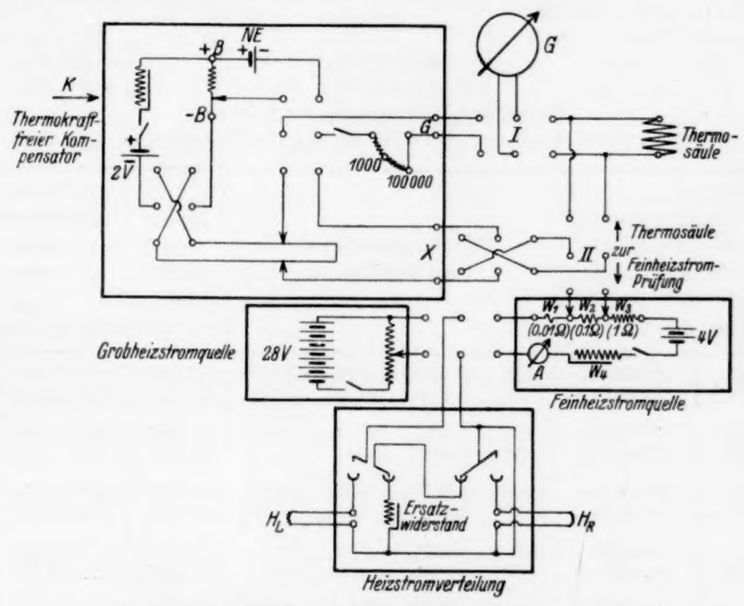


Fig. 4 [1]). Prinzip der elektrischen Schaltungsanlage.

II. Verdünnungswärmen der 2-1- bzw. 1-2-wertigen Salze.

Die Ausführung der Messungen erfolgte ganz ähnlich, wie sie bereits in Nr. 21 eingehend beschrieben ist. In bezug auf einige weitere Einzelheiten sei auf das in Nr. 29 Ausgeführte verwiesen.

Zur Prüfung der allgemein wichtigen Frage nach dem Nichtvorhandensein von Adsorptions- bzw. Desorptionswärmen wurden, wie schon früher [2]), am $MgSO_4$ Versuche angestellt, indem in die rechte Calorimeterhälfte eine vorher gut ausgekochte Glaspulvermenge gebracht wurde, die einer mehrfachen Vergrösserung der Oberfläche entsprach. Die in der Tabelle 13 mit * versehenen Einzelwerte sind Resultate solcher Untersuchungen. Man sieht beim Ver-

[1]) In der Heizstromverteilung ist die Mitte der rechten Wippe mit der linken (statt mit der rechten) Stromzuführung verbunden zu denken. [2]) Nr. 9, S. 436.

Tabelle 1. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\mathrm{Anf}} m_{\mathrm{End}}}$ von $Mg(NO_3)_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (de Haën) Schwefelsäure-frei	Mol. Gew. 256·3	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\mathrm{Anf}} < 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 1{\cdot}0\,\%$; bei $m_{\mathrm{Anf}} > 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 0{\cdot}5\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen [1]) cal/Mol Salz	Mittelwert [1]) cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·0001645	$+124{\cdot}_5$, $+124{\cdot}_7$, $+124{\cdot}_6$, $+124{\cdot}_0$	$+124{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0003250	$+114{\cdot}_3$, $+114{\cdot}_1$, $+114{\cdot}_8$, $+115{\cdot}_2$	$+114{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
0·0125	0·0003290	$+164{\cdot}_2$, $+166{\cdot}_9$	$+165{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}9$
	0·0006494	$+151{\cdot}_9$, $+152{\cdot}_4$	$+152{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}2$
0·025	0·0006580	$+208{\cdot}_6$, $+207{\cdot}_7$, $+207{\cdot}_7$, $+208{\cdot}_6$	$+208{\cdot}_2$	$\pm 0{\cdot}2$
	0·001299	$+188{\cdot}_1$, $+187{\cdot}_7$, $+187{\cdot}_2$, $+187{\cdot}_2$	$+187{\cdot}_6$	$\pm 0{\cdot}2$
0·05	0·001316	$+247{\cdot}_9$, $+247{\cdot}_4$, $+249{\cdot}_5$	$+248{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}4$
	0·002597	$+218{\cdot}_1$, $+220{\cdot}_2$, $+223{\cdot}_4$	$+220{\cdot}_6$	$\pm 1{\cdot}0$
0·1	0·002632	$+281{\cdot}_3$, $+281{\cdot}_7$, $+281{\cdot}_4$, $+283{\cdot}_4$	$+282{\cdot}_0$	$\pm 0{\cdot}3$
	0·005195	$+247{\cdot}_0$, $+247{\cdot}_8$, $+247{\cdot}_0$, $+247{\cdot}_2$	$+247{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}1$

gleich mit den übrigen Einzelwerten, dass etwaige Wärmeeffekte solcher Art, falls sie überhaupt vorhanden sind, von einer Grössenordnung sind, die noch innerhalb der Fehlergrenze der ausgeführten Messungen liegt.

A. Die Erdalkalinitrate.

Die Erweiterung des bisher vorliegenden Versuchsmaterials auf die Nitrate dient der Beantwortung der Frage, ob die bei den Erdalkalichloriden und -bromiden [2]) sowohl in bezug auf das variable Kation als auch in der Reihe *Cl—Br* gefundene Antibasie zwischen den Verdünnungswärmen und den atomtheoretisch abschätzbaren Radien *r* der variierten wasserfreien Ionen auch hier bestehen bleibt.

---

[1]) Als Zwischenwerte mit zu grosser Genauigkeit angegeben. [2]) Nr. 29.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf} m_{End}}$ von $Ca(NO_3)_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (de Haën)	Mol. Gew. 236·1	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625 : F_{syst} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625 : F_{syst} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	m_{End}	Einzelmessungen[1]) cal/Mol Salz	Mittelwert[1]) cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·00625	0·0001645	$+105{\cdot}_6$, $+105{\cdot}_4$, $+104{\cdot}_4$, $+108{\cdot}_9$	$+106{\cdot}_1$	± 0·7
	0·0003250	$+96{\cdot}_1$, $+99{\cdot}_7$, $+94{\cdot}_3$	$+96{\cdot}_7$	± 1·1
0·0125	0·0003290	$+130{\cdot}_7$, $+130{\cdot}_7$, $+130{\cdot}_6$, $+131{\cdot}_5$	$+130{\cdot}_9$	± 0·1
	0·0006494	$+116{\cdot}_8$, $+115{\cdot}_7$, $+116{\cdot}_7$, $+116{\cdot}_2$	$+116{\cdot}_4$	± 0·2
0·025	0·0006580	$+151{\cdot}_0$, $+153{\cdot}_4$, $+151{\cdot}_6$	$+152{\cdot}_0$	± 0·5
	0·001299	$+132{\cdot}_0$, $+132{\cdot}_1$, $+132{\cdot}_1$	$+132{\cdot}_1$	—
0·05	0·001316	$+153{\cdot}_9$, $+153{\cdot}_8$	$+153{\cdot}_9$	—
	0·002597	$+129{\cdot}_2$, $+129{\cdot}_8$	$+129{\cdot}_5$	± 0·2
0·1	0·002632	$+125{\cdot}_4$, $+116{\cdot}_7$, $+122{\cdot}_0$, $+120{\cdot}_9$, $+124{\cdot}_5$	$+121{\cdot}_9$	± 1·0
	0·005195	$+96{\cdot}_0$, $+94{\cdot}_1$, $+94{\cdot}_0$, $+92{\cdot}_3$, $+96{\cdot}_5$	$+94{\cdot}_6$	± 0·5

Da ferner bei den 1-1-wertigen Nitraten[2]) schon in relativ kleinen Konzentrationen ein wesentlich stärkeres Abbiegen der V_m-Kurven nach negativen Werten als bei den Halogeniden beobachtet worden war, erschien auch aus diesem Grunde die Untersuchung der höherwertigen Nitrate wünschenswert.

Die Art der benutzten analysenreinen **Präparate** ist im Kopf der Tabellen 1 bis 4 angegeben. Wir hielten es nicht für nötig, sie erst noch einer weiteren Reinigung zu unterziehen, da erfahrungsgemäss der durch etwaige, hier in Frage kommende restliche chemische Verunreinigungen bei diesen Untersuchungen bedingte Fehler kleiner ist als die systematischen und Schwankungsfehler. Lediglich ein Säuregehalt hätte grössere Fehler hervorrufen können, die Salze waren

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10. [2]) Vgl. Nr. 19 und Nr. 27.

Tabelle 3. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\,m_{End}}$ von $Sr(NO_3)_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (de Haën)	Mol. Gew. 283·6	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$, $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$, $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625 : F_{syst} < \pm 1{\cdot}0\,\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625 : F_{syst} < \pm 0{\cdot}5\,\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen [1] cal/Mol Salz	Mittelwert [1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·0001645	$+93{\cdot}_5$, $+93{\cdot}_9$, $+94{\cdot}_0$, $+94{\cdot}_0$	$+93{\cdot}_8$	±0·1
	0·0003250	$+84{\cdot}_5$, —, $+84{\cdot}_8$, $+84{\cdot}_5$	$+84{\cdot}_6$	±0·1
0·0125	0·0003290	$+111{\cdot}_2$, $+111{\cdot}_3$, $+111{\cdot}_5$, $+111{\cdot}_1$	$+111{\cdot}_3$	±0·1
	0·0006494	$+98{\cdot}_0$, $+98{\cdot}_5$, $+98{\cdot}_5$, $+98{\cdot}_5$	$+98{\cdot}_4$	±0·1
0·025	0·0006580	$+118{\cdot}_9$, $+118{\cdot}_3$, $+117{\cdot}_4$, $+116{\cdot}_9$	$+117{\cdot}_9$	±0·3
	0·001299	$+102{\cdot}_4$, $+101{\cdot}_6$, $+100{\cdot}_8$, $+100{\cdot}_9$	$+101{\cdot}_4$	±0·2
0·05	0·001316	$+99{\cdot}_8$, $+99{\cdot}_4$, $+99{\cdot}_6$, $+99{\cdot}_4$	$+99{\cdot}_5$	±0·1
	0·002597	$+78{\cdot}_4$, $+77{\cdot}_9$, $+77{\cdot}_4$, $+77{\cdot}_9$	$+77{\cdot}_9$	±0·1
0·1	0·002632	$+36{\cdot}_4$, $+36{\cdot}_0$, $+36{\cdot}_5$	$+36{\cdot}_3$	±0·1
	0·005195	$+11{\cdot}_5$, $+11{\cdot}_1$, $+11{\cdot}_3$	$+11{\cdot}_3$	±0·1

aber vollkommen neutral. Die Ungenauigkeit in der Konzentration der angesetzten 0·1 mol. Stammlösungen, die herrühren könnte von einem nicht ganz definierten Wassergehalt der Salze, betrug, wie eine jeweils zur Sicherheit ausgeführte chemische Analyse ergab, höchstens ±0·5%.

Die einzelnen Messergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 4 mit Angabe der Fehlergrenzen zusammengestellt. Die gemittelten Werte wurden zur Aufstellung der V_m-Kurven benutzt, aus welchen die differentialen Verdünnungswärmen Φ_m berechnet wurden, indem bei der Umrechnung der Molarität in das Molenverhältnis $\frac{n_2}{n_1}$ die Dichte der $Sr(NO_3)_2$-Lösung als Mittelwert zugrunde gelegt wurde[2]). Die V_m-

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10. [2]) Begründung entsprechend Nr. 29, S. 12.

Tabelle 4. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $Ba(NO_3)_2$ in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Ba(NO_3)_2$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (de Haën)	Mol. Gew. 261·4	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625: F_{syst} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625: F_{syst} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1] cal/Mol Salz	Mittelwert[1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·0001645	$+48{\cdot}_0$, $+47{\cdot}_7$, $+46{\cdot}_6$, $+45{\cdot}_5$	$+47{\cdot}_0$	±0·4
	0·0003250	$+39{\cdot}_3$, $+38{\cdot}_7$, $+38{\cdot}_4$, $+37{\cdot}_8$	$+38{\cdot}_6$	±0·2
0·0125	0·0003290	$+23{\cdot}_8$, $+23{\cdot}_9$, $+22{\cdot}_4$, $+24{\cdot}_5$	$+23{\cdot}_7$	±0·3
	0·0006494	—, $+12{\cdot}_9$, $+14{\cdot}_2$, $+13{\cdot}_2$	$+13{\cdot}_4$	±0·2
0·025	0·0006580	$-34{\cdot}_1$, $-34{\cdot}_1$, $-34{\cdot}_1$, $-34{\cdot}_4$	$-34{\cdot}_2$	±0·1
	0·001299	$-45{\cdot}_4$, $-46{\cdot}_2$, $-45{\cdot}_4$, $-44{\cdot}_4$	$-45{\cdot}_4$	±0·2
0·05	0·001316	$-141{\cdot}_4$, $-140{\cdot}_8$, $-138{\cdot}_1$, $-137{\cdot}_6$	$-139{\cdot}_5$	±0·6
	0·002597	$-150{\cdot}_2$, $-149{\cdot}_7$, $-148{\cdot}_9$, —	$-149{\cdot}_6$	±0·2
0·1	0·002632	$-326{\cdot}_2$, $-325{\cdot}_6$, $-327{\cdot}_2$	$-326{\cdot}_3$	±0·2
	0·005195	$-329{\cdot}_2$, $-331{\cdot}_8$, $-329{\cdot}_3$	$-330{\cdot}_1$	±0·4

und Φ_m-Kurven sind in Fig. 5 graphisch dargestellt, wobei die Ordinate für die Φ_m-Kurven im Kurvenanfang 10fach überhöht ist. Interpolierte Werte sind in der Tabelle 5 mit den entsprechenden Fehlergrenzen zusammengestellt. Die für die Aufstellung der V_m-Kurven notwendige Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$ wurde vorgenommen unter Zugrundelegung der gut auf einer stetigen Kurve liegenden Werte in dem Konzentrationsintervall $\sqrt{m} = 0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}05$.

Zur Orientierung über diese Extrapolationsmöglichkeit sind in Tabelle 6 ausser den hierher gehörigen experimentellen Neigungsgrössen der in dieser Arbeit behandelten Salze auch die der früher gemessenen 2-1-wertigen Salze angegeben.

---

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

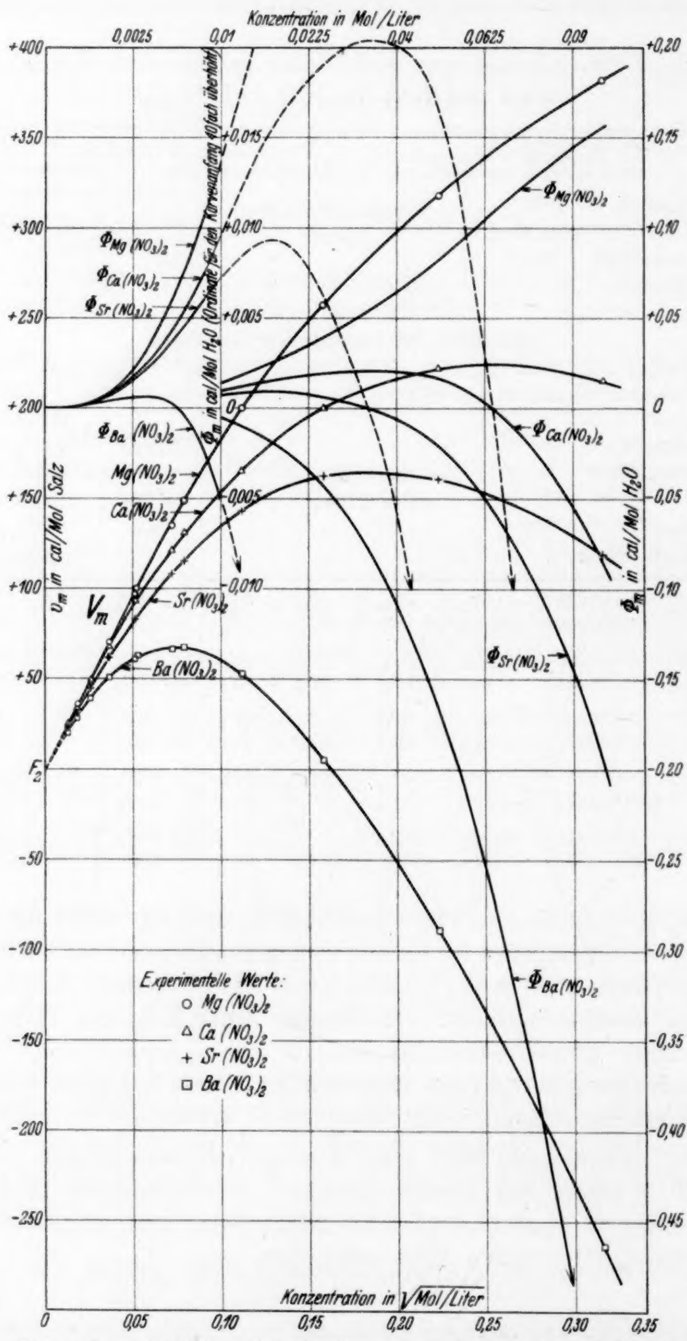


Fig. 5. Integrale und differentiale Verdünnungswärmen von 4 Erdalkalinitraten bei 25° C.

Tabelle 5. V_m- und Φ_m-Werte für vier Erdalkalinitrate in H_2O bei 25° C. Geschätzte Fehlergrenzen in V_m: durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (einschliesslich F_{syst}), durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (gleich für alle V_m). Φ_m: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 0{\cdot}5$ cal/Mol H_2O.

$\sqrt{m} =$	$100 \frac{n_2}{n_1} =$	V_m in cal/Mol Salz[1]				$\Phi_m \cdot 10^3$ in cal/Mol H_2O[1]			
		$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$
0·01	0·00018	+ 19·3	+ 19·0	+ 18·0	+ 16·0	+ 0·017	+ 0·017	+ 0·016	+ 0·014
0·02	0·00072	+ 38·6	+ 38·0	+ 35·5	+ 31·4	+ 0·139	+ 0·137	+ 0·122	+ 0·104
0·03	0·00163	+ 57·9	+ 56·8	+ 51·8	+ 44·4	+ 0·471	+ 0·456	+ 0·385	+ 0·276
0·04	0·00289	+ 77·2	+ 74·7	+ 67·1	+ 53·9	+ 1·12	+ 0·994	+ 0·855	+ 0·468
0·05	0·00451	+ 96·3	+ 91·0	+ 81·3	+ 60·6	+ 2·14	+ 1·74	+ 1·54	+ 0·598
0·06	0·00650	+ 115	+ 106	+ 94·2	+ 65·0	+ 3·61	+ 2·69	+ 2·40	+ 0·624
0·07	0·00885	+ 133	+ 119	+ 106	+ 67·2	+ 5·51	+ 3·90	+ 3·44	+ 0·403
0·08	0·01156	+ 151	+ 131	+ 117	+ 67·3	+ 7·86	+ 5·46	+ 4·62	− 0·509
0·09	0·01463	+ 167	+ 142	+ 126	+ 65·0	+ 10·6	+ 7·31	+ 5·99	− 2·30
0·10	0·01806	+ 183	+ 153	+ 135	+ 60·5	+ 13·7	+ 9·57	+ 7·22	− 5·06
0·11	0·02186	+ 197	+ 164	+ 142	+ 54·0	+ 17·2	+ 11·9	+ 8·29	− 8·90
0·12	0·02601	+ 211	+ 173	+ 148	+ 45·8	+ 21·1	+ 13·9	+ 9·05	− 13·9
0·13	0·03053	+ 224	+ 181	+ 154	+ 36·5	+ 25·2	+ 15·7	+ 9·33	− 19·3
0·14	0·03541	+ 237	+ 189	+ 158	+ 26·3	+ 29·7	+ 17·1	+ 8·92	− 26·3
0·15	0·04066	+ 249	+ 195	+ 161	+ 15·3	+ 34·4	+ 18·3	+ 7·62	− 34·8
0·16	0·04626	+ 260	+ 201	+ 163	+ 3·5	+ 39·6	+ 19·2	+ 5·92	− 45·5
0·17	0·05223	+ 270	+ 206	+ 164	− 9·2	+ 45·3	+ 20·0	+ 3·55	− 58·2
0·18	0·05857	+ 280	+ 210	+ 165	− 22·6	+ 51·1	+ 20·6	+ 1·05	− 72·2
0·19	0·06526	+ 290	+ 213	+ 165	− 36·6	+ 57·7	+ 20·5	− 1·86	− 88·7
0·20	0·07233	+ 299	+ 217	+ 164	− 51·3	+ 64·4	+ 20·3	− 5·79	− 108
0·215	0·08360	+ 312	+ 220	+ 162	− 74·8	+ 75·5	+ 18·9	− 13·9	− 143
0·235	0·09991	+ 328	+ 223	+ 158	− 108	+ 91·6	+ 12·3	− 31·1	− 198
0·255	0·1177	+ 343	+ 225	+ 152	− 143	+ 109	± 0	− 57·0	− 274
0·275	0·1369	+ 357	+ 223	+ 143	− 180	+ 125	− 19·8	− 90·4	− 361
0·295	0·1576	+ 369	+ 220	+ 133	− 220	+ 141	− 46·5	− 134	− 467
0·315	0·1798	+ 381	+ 215	+ 120	− 261	+ 154	− 82·1	− 191	− 602

[1]) Die für V_m und Φ_m stets angegebene dritte Ziffer soll nicht in allen Fällen die Absolutgenauigkeit zum Ausdruck bringen, sondern die Abstufung zwischen den Salzen etwas genauer erkennen lassen und die Aufstellung von Kurven erleichtern.

Tabelle 6.

Zusammenstellung der experimentellen Neigungsgrössen

$$A_{exp} = \frac{V_{\text{End II End I}}}{\sqrt{m_{\text{End II}}} - \sqrt{m_{\text{End I}}}}$$

für siebzehn 1-2- bzw. 2-1-wertige und zwei 2-2-wertige Salze in grosser Verdünnung bei 25° C mit wahrscheinlichen Fehlern des Mittelwertes.

Salz	Neigungsgrössen $A_{exp} = \frac{V_{\text{End II End I}}}{\sqrt{m_{\text{End II}}} - \sqrt{m_{\text{End I}}}}$ bei der mittleren Konzentration (in $\sqrt{\text{Mol/Liter}}$)				
	0·0154	0·0218	0·0309	0·0436	0·0617
$MgCl_2$	3070 ± 600	2030 ± 280	1830 ± 110	2300 ± 130	1850 ± 60
$CaCl_2$	890 ± 430	2580 ± 80	2190 ± 160	1880 ± 410	1980 ± 480
$SrCl_2$	—	2200 ± 1500	2060 ± 220	2090 ± 80	1850 ± 370
$BaCl_2$	—	2100 ± 450	2220 ± 30	1970 ± 80	1900 ± 120
$MgBr_2$	2330 ± 210	1880 ± 40	2000 ± 20	1910 ± 70	1820 ± 40
$CaBr_2$	2060 ± 70	1980 ± 40	1920 ± 30	1920 ± 20	1700 ± 60
$SrBr_2$	2060 ± 60	1950 ± 70	1910 ± 30	1890 ± 60	1680 ± 80
$BaBr_2$	—	1730 ± 30	1940 ± 30	1750 ± 40	1670 ± 10
$Mg(NO_3)_2$	1900 ± 60	1810 ± 150	1980 ± 40	1880 ± 90	1670 ± 20
$Ca(NO_3)_2$	1810 ± 340	1980 ± 40	1920 ± 40	1650 ± 10	1320 ± 70
$Sr(NO_3)_2$	1770 ± 40	1760 ± 30	1590 ± 30	1470 ± 10	1210 ± 10
$Ba(NO_3)_2$	1620 ± 110	1400 ± 70	1080 ± 30	690 ± 50	180 ± 30
Li_2SO_4	2250 ± 60	2190 ± 190	2270 ± 240	2170 ± 70	2040 ± 20
Na_2SO_4	2310 ± 60	2040 ± 20	1960 ± 40	1830 ± 20	1610 ± 10
K_2SO_4	2230 ± 40	2040 ± 130	1940 ± 60	1850 ± 200	1620 ± 10
Rb_2SO_4	2040 ± 40	1980 ± 20	1880	1760	1590
Cs_2SO_4	1770	1760	1650 ± 30	1520 ± 100	1220
$MgSO_4$	7500 ± 200	6800 ± 150	—	5800 ± 50	
$CaSO_4$	7800 ± 500	7500 ± 300			

Die Werte für die Anfangsneigungen der V_m-Kurven der Nitrate, $A_{\text{extrapol.}}$ sind:

$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$
1930	1900	1800	1600

Die durch diese Extrapolation bedingte additive Unsicherheit in den V_m-Werten dürfte wohl nicht mehr als ± 2 cal/Mol betragen.

B. Die Alkalisulfate.

Anschliessend hieran wurden die Alkalisulfate untersucht zur Prüfung der Frage, ob und in welchen Konzentrationen die Verdünnungswärmen der 1-2-wertigen starken Elektrolyte mit denen der

2-1-wertigen, wie man es unter Umständen theoretisch erwarten könnte, übereinstimmen.

Li_2SO_4 wurde aus analysenreinem Carbonat (de Haën) hergestellt[1]). Es wurde mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass noch etwa ein Fünftel des angewandten Carbonats ungelöst blieb. Hiervon wurde abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und die etwa noch gelöste Kohlensäure abgepumpt. Dann wurde eingedampft. Das von der Mutterlauge befreite Präparat wurde mit wenig heissem Wasser gewaschen und in zwei Teile geteilt, von welchen Anteil I zweimal, Anteil II dreimal umkristallisiert wurde; jede Fraktion wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen. Mit beiden Präparaten wurden Messungen ausgeführt, deren Einzelwerte in Tabelle 7 getrennt aufgeführt sind. Die Übereinstimmung der beiden Messreihen zeigt, dass die Präparate genügend rein waren.

Na_2SO_4 und K_2SO_4 (de Haën, garantiert reine Reagenzien) wurden ohne vorherige Reinigung zur Messung benutzt.

Rb_2SO_4 wurde aus sehr reinem $RbCl$ (theoretisches Molekulargewicht) hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das Chlorid im Platintiegel zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, der Trockenrückstand in Wasser gelöst, mit Ammoniak zur schwachbasischen Reaktion versetzt und wieder eingedampft. Nach längerem Glühen des Sulfates vor dem Gebläse erwies sich die erkaltete Schmelze als neutral.

Cs_2SO_4 lag als bisulfathaltiges Präparat von im übrigen genügender Reinheit vor. Es wurde zwecks weiterer Reinigung durch Zugabe eines Überschusses einer Aluminiumsulfatlösung zu der konzentrierten Lösung des Salzes als Caesiumalaun ausgefällt. Dieser wurde ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel stark geglüht. Der Glührückstand wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak versetzt und vom ungelösten bzw. abgeschiedenen Aluminiumoxyd abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und geglüht. Nach nochmaligem Lösen der Schmelze, Versetzen mit Ammoniak, Filtrieren und Eindampfen erhielt man nach längerem Glühen vor dem Gebläse eine klare Schmelze, die nach dem Erkalten neutral reagierte.

---

[1]) Entsprechend der ähnlichen Darstellung von $LiCl$ nach Th. W. Richards und H. H. Willard, Z. anorg. Ch. **66**, 251. 1910.

Tabelle 7. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von Li_2SO_4 in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Li_2SO_4 \cdot H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Hergestellt aus: Li_2CO_3 zur Analyse (de Haën)	Mol. Gew. 128·0	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625$: $F_{syst} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625$: $F_{syst} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen [1] cal/Mol Salz		Mittelwert [1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}	Präparat I	Präparat II		
0·00625	0·0001645	$+144{\cdot}_1$, $+143{\cdot}_5$	$+144{\cdot}_0$, $+145{\cdot}_8$	$+144{\cdot}_4$	$\pm 0{\cdot}3$
	0·0003250	$+132{\cdot}_8$, $+132{\cdot}_7$	$+132{\cdot}_7$, $+132{\cdot}_7$	$+132{\cdot}_7$	—
0·0125	0·0003290	$+197{\cdot}_8$, $+199{\cdot}_2$	$+198{\cdot}_2$, $+197{\cdot}_1$	$+198{\cdot}_1$	$\pm 0{\cdot}3$
	0·0006494	$+181{\cdot}_7$, $+186{\cdot}_7$	$+179{\cdot}_7$, $+179{\cdot}_7$	$+182{\cdot}_0$	$\pm 1{\cdot}1$
0·025	0·0006580	$+260{\cdot}_4$, $+265{\cdot}_6$	$+259{\cdot}_2$, $+255{\cdot}_8$	$+260{\cdot}_3$	$\pm 1{\cdot}4$
	0·001299	$+236{\cdot}_3$, $+241{\cdot}_6$	$+234{\cdot}_6$, $+234{\cdot}_4$	$+236{\cdot}_7$	$\pm 1{\cdot}1$
0·05	0·001316	$+326{\cdot}_8$, $+326{\cdot}_2$	$+324{\cdot}_0$, $+323{\cdot}_5$	$+325{\cdot}_1$	$\pm 0{\cdot}5$
	0·002597	$+295{\cdot}_2$, $+293{\cdot}_0$	$+292{\cdot}_5$, $+291{\cdot}_7$	$+293{\cdot}_1$	$\pm 0{\cdot}5$
0·1	0·002632	$+387{\cdot}_1$, $+387{\cdot}_1$	$+387{\cdot}_0$	$+387{\cdot}_1$	—
	0·005195	$+345{\cdot}_8$, $+343{\cdot}_9$	$+344{\cdot}_3$	$+344{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}4$

Die Konzentration der angesetzten 0·1 mol. Stammlösungen wurde wegen etwaiger Undefiniertheit des Wassergehaltes der Salze gewichtsanalytisch (als Bariumsulfat) kontrolliert, ihre Ungenauigkeit dürfte beim Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4 und Cs_2SO_4 höchstens $\pm 0{\cdot}3\%$ betragen. Für die Messung des Rb_2SO_4 stand nur eine sehr kleine Menge Lösung zur Verfügung, so dass die Analyse nur mit verminderter Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Die höchstens $\pm 1\%$ betragende Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung kann angesichts der übrigen Messfehler der calorimetrischen Messung noch in Kauf genommen werden. Sehr wahrscheinlich dürfte aber die Konzentration der durch Einwaage angesetzten Sulfatlösung genauer sein als diese analytische Prüfung besagt.

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

Tabelle 8. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\mathrm{Anf}}\, m_{\mathrm{End}}}$ von Na_2SO_4 in H_2O bei 25° C.

Präparat: $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (de Haën)	Mol. Gew. 322·2	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$; $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$; $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\mathrm{Anf}} < 0{\cdot}00625 : F_{\mathrm{syst}} < \pm 1{\cdot}0\%$; bei $m_{\mathrm{Anf}} > 0{\cdot}00625 : F_{\mathrm{syst}} < \pm 0{\cdot}5\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	Konzentration in Mol/Liter m_{End}	Einzelmessungen [1] cal/Mol Salz	Mittelwert [1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
		a) Messungen vom Juli 1930.		
0·00625	0·0001645	$+121{\cdot}_0$, $+120{\cdot}_1$, $+120{\cdot}_1$, $+121{\cdot}_4$	$+120{\cdot}_7$	±0·2
	0·0003250	$+108{\cdot}_9$, $+108{\cdot}_4$, $+108{\cdot}_8$	$+108{\cdot}_7$	±0·1
0·0125	0·0003290	$+146{\cdot}_5$, $+146{\cdot}_6$, $+146{\cdot}_6$	$+146{\cdot}_6$	—
	0·0006494	$+131{\cdot}_8$, $+131{\cdot}_8$, $+131{\cdot}_3$	$+131{\cdot}_6$	±0·1
0·025	0·0006580	$+164{\cdot}_7$, $+165{\cdot}_0$, $+164{\cdot}_7$, $+165{\cdot}_1$	$+164{\cdot}_9$	±0·1
	0·001299	$+145{\cdot}_6$, $+145{\cdot}_1$, $+143{\cdot}_7$, $+143{\cdot}_6$	$+144{\cdot}_5$	±0·3
0·05	0·001316	$+166{\cdot}_5$, $+165{\cdot}_6$, $+165{\cdot}_9$, $+166{\cdot}_4$	$+166{\cdot}_1$	±0·1
	0·002597	$+139{\cdot}_1$, $+138{\cdot}_5$, $+139{\cdot}_3$, $+139{\cdot}_6$	$+139{\cdot}_1$	±0·2
0·1	0·002632	$+125{\cdot}_5$, $+124{\cdot}_7$, $+124{\cdot}_3$, $+124{\cdot}_1$	$+124{\cdot}_7$	±0·2
	0·005195	$+91{\cdot}_1$, $+90{\cdot}_5$, $+91{\cdot}_1$, $+91{\cdot}_2$	$+91{\cdot}_0$	±0·1
		b) Messungen vom Januar 1931.		
0·01282	0·0003375	$+148{\cdot}_8$, $+147{\cdot}_1$	$+148{\cdot}_0$	±0·6
	0·0006662	$+133{\cdot}_1$, $+133{\cdot}_5$	$+133{\cdot}_3$	±0·1
0·02565	0·0006751	$+166{\cdot}_5$, $+166{\cdot}_3$	$+166{\cdot}_4$	±0·1
	0·001332	$+145{\cdot}_8$, $+146{\cdot}_4$	$+146{\cdot}_1$	±0·2
0·0513	0·001350	$+166{\cdot}_1$, $+164{\cdot}_9$	$+165{\cdot}_5$	±0·4
	0·002665	$+139{\cdot}_7$, $+138{\cdot}_5$	$+139{\cdot}_1$	±0·4
0·1026	0·002700	$+120{\cdot}_6$	$+120{\cdot}_6$	—
	0·005330	$+88{\cdot}_1$	$+88{\cdot}_1$	—

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 7 bis 11 mit Angabe der entsprechenden Fehlergrenzen zusammengestellt. Das

[1] Siehe Anm. 1 S. 10.

Tabelle 9. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\text{Anf}}\, m_{\text{End}}}$ von K_2SO_4 in H_2O bei 25° C.

Präparat: K_2SO_4		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (de Haën)	Mol. Gew. 174·4	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\text{Anf}} < 0{\cdot}00625 : F_{\text{syst}} < \pm 2{\cdot}5\%$; bei $m_{\text{Anf}} > 0{\cdot}00625 : F_{\text{syst}} < \pm 2{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	m_{End}	Einzelmessungen[1] cal/Mol Salz	Mittelwert[1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·00625	0·0001645	$+117{\cdot}_5$, $+117{\cdot}_2$, $+117{\cdot}_4$, $+116{\cdot}_9$	$+117{\cdot}_3$	± 0·1
	0·0003250	$+105{\cdot}_9$, —, $+105{\cdot}_5$, $+105{\cdot}_6$	$+105{\cdot}_7$	± 0·1
0·0125	0·0003290	$+146{\cdot}_1$, $+145{\cdot}_4$, $+142{\cdot}_1$, $+147{\cdot}_3$, $+148{\cdot}_1$, $+141{\cdot}_2$, $+141{\cdot}_5$, $+145{\cdot}_6$	$+144{\cdot}_7$	± 0·6
	0·0006494	$+130{\cdot}_0$, $+128{\cdot}_4$, $+127{\cdot}_9$, $+130{\cdot}_1$, $+131{\cdot}_1$, $+128{\cdot}_6$, $+130{\cdot}_7$, $+130{\cdot}_4$	$+129{\cdot}_7$	± 0·3
0·025	0·0006580	$+167{\cdot}_9$, $+166{\cdot}_1$, $+162{\cdot}_9$, $+163{\cdot}_9$, $+165{\cdot}_0$, $+165{\cdot}_2$	$+165{\cdot}_2$	± 0·5
	0·001299	$+144{\cdot}_4$, $+145{\cdot}_5$, $+145{\cdot}_4$, $+145{\cdot}_2$, $+144{\cdot}_7$, $+144{\cdot}_7$	$+145{\cdot}_0$	± 0·1
0·05	0·001316	$+177{\cdot}_7$, $+175{\cdot}_3$, $+166{\cdot}_3$, $+166{\cdot}_4$, $+163{\cdot}_3$, $+163{\cdot}_6$, $+176{\cdot}_1$, $+176{\cdot}_6$	$+170{\cdot}_9$	± 1·5
	0·002597	$+150{\cdot}_2$, $+150{\cdot}_0$, $+136{\cdot}_0$, $+135{\cdot}_9$, $+138{\cdot}_9$, $+138{\cdot}_8$, $+149{\cdot}_4$, $+149{\cdot}_7$	$+143{\cdot}_7$	± 1·6
0·1	0·002632	$+146{\cdot}_5$, $+146{,}_3$, $+146{\cdot}_5$, $+146{\cdot}_0$	$+146{\cdot}_3$	± 0·1
	0·005195	$+112{\cdot}_4$, $+112{\cdot}_6$, $+112{\cdot}_8$, $+112{\cdot}_8$	$+112{\cdot}_7$	± 0·1

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

Tabelle 10. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\text{Anf}}\, m_{\text{End}}}$ von Rb_2SO_4 in H_2O bei 25° C.

Präparat: Rb_2SO_4		Verdünnungsverhältnisse	
Aus reinstem $RbCl$ hergestellt	Mol. Gew. 267·1	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\text{Anf}} < 0{\cdot}00625$: $F_{\text{syst}} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{\text{Anf}} > 0{\cdot}00625$: $F_{\text{syst}} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	Konzentration in Mol/Liter m_{End}	Einzelmessungen[1] cal/Mol Salz	Mittelwert[1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·00625	0·0001645	$+115{\cdot}_0$, $+114{\cdot}_2$, $+114{\cdot}_8$	$+114{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0003250	$+104{\cdot}_5$, $+103{\cdot}_7$, $+104{\cdot}_2$	$+104{\cdot}_1$	$\pm 0{\cdot}1$
0·0125	0·0003290	$+138{\cdot}_7$, $+138{\cdot}_9$	$+138{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·0006494	$+124{\cdot}_1$, $+124{\cdot}_5$	$+124{\cdot}_3$	$\pm 0{\cdot}1$
0·025	0·0006580	$+150{\cdot}_9$	$+150{\cdot}_9$	—
	0·001299	$+131{\cdot}_4$	$+131{\cdot}_4$	—
0·05	0·001316	$+145{\cdot}_5$	$+145{\cdot}_5$	—
	0·002597	$+119{\cdot}_6$	$+119{\cdot}_6$	—
0·1	0·002632	$+116{\cdot}_9$	$+116{\cdot}_9$	—
	0·005195	$+84{\cdot}_0$	$+84{\cdot}_0$	—

Na_2SO_4 wurde in einer Zeitspanne von 6 Monaten zweimal gemessen, um die gefundene Überschneidung der V_m-Kurven des Na_2SO_4 und K_2SO_4 bei der Konzentration $m = 0{\cdot}036$ sicherzustellen. Die beiden Messreihen, deren Stammlösungen sich in der Konzentration um 2·5% unterschieden, lassen sich, wie in der Fig. 6 zu erkennen ist, gut zu einer stetigen Kurve vereinigen.

Zur Messung der Verdünnungswärmen des Rb_2SO_4 und des Cs_2SO_4 stand nur eine so kleine Menge der Salze zur Verfügung, dass die meisten Messungen nicht wiederholt werden konnten. Da sie aber mit besonderer Sorgfalt zu einer Zeit durchgeführt wurden, wo die Apparatur, wie an anderen Salzen geprüft worden war, gute, reproduzierbare Werte lieferte, so darf angenommen werden, dass diese

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

Tabelle 11. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\mathrm{Anf}} m_{\mathrm{End}}}$ von Cs_2SO_4 in H_2O bei 25° C.

Präparat: Cs_2SO_4		Verdünnungsverhältnisse	
Aus saurem Salz über den Caesiumalaun rein dargestellt	Mol. Gew. 361·7	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{\mathrm{Anf}} < 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{\mathrm{Anf}} > 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	Konzentration in Mol/Liter m_{End}	Einzelmessungen [1] cal/Mol Salz	Mittelwert [1] cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·00625	0·0001645	$+ 95{\cdot}_3$	$+ 95{\cdot}_3$	—
	0·0003250	$+ 86{\cdot}_1$	$+ 86{\cdot}_1$	—
0·0125	0·0003290	$+ 111{\cdot}_3$	$+ 111{\cdot}_3$	—
	0·0006494	$+ 98{\cdot}_4$	$+ 98{\cdot}_4$	—
0·025	0·0006580	$+ 112{\cdot}_9$, $+ 112{\cdot}_7$	$+ 112{\cdot}_8$	$\pm 0{\cdot}1$
	0·001299	$+ 96{\cdot}_0$, $+ 95{\cdot}_3$	$+ 95{\cdot}_7$	$\pm 0{\cdot}2$
0·05	0·001316	$+ 93{\cdot}_0$, $+ 90{\cdot}_7$	$+ 91{\cdot}_9$	$\pm 0{\cdot}8$
	0·002597	$+ 70{\cdot}_5$, $+ 68{\cdot}_5$	$+ 69{\cdot}_5$	$\pm 0{\cdot}7$
0·1	0·002632	$+ 44{\cdot}_4$	$+ 44{\cdot}_4$	—
	0·005195	$+ 19{\cdot}_1$	$+ 19{\cdot}_1$	—

Einzelwerte praktisch fast ebenso genau sind wie die Mittelwerte der übrigen Messungen. Das geht aus der guten Reproduzierbarkeit der wenigen wiederholten Messungen (siehe Tabellen 10 und 11) und aus dem stetigen Verlauf der mit diesen Einzelwerten aufgestellten V_m-Kurven hervor.

Die Fig. 6 enthält ausser den aus den gemittelten bzw. Einzelwerten der Tabellen 7 bis 11 aufgestellten V_m-Kurven die aus diesen berechneten Φ_m-Kurven. Für die Berechnung des Molenverhältnisses $\frac{n_2}{n_1}$ aus der Molarität m wurde, ähnlich den Nitraten, hierbei die Dichte der K_2SO_4-Lösung als Mittelwert zugrunde gelegt. Die aus diesen Kurven entnommenen interpolierten Werte finden sich in der Tabelle 12.

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

In bezug auf die Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$ sei auf das bei den Nitraten Ausgeführte verwiesen. Die „Anfangsneigungen“ $A_{\text{extrapol.}}$ der Alkalisulfate betragen:

Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
2200	2100	2000	2000	1800

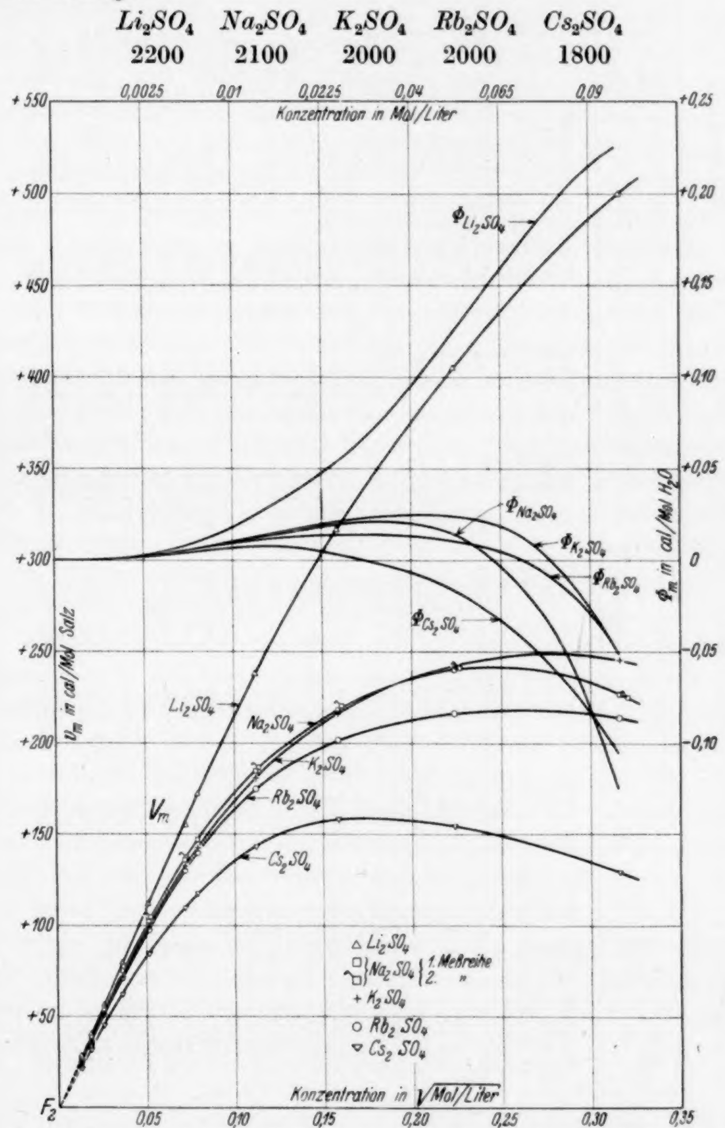


Fig. 6 [1]). Integrale und differentiale Verdünnungswärmen der Alkalisulfate bei 25° C.

[1]) An der oberen Abszisse muss es heissen 0,0625 statt 0,065.

Tabelle 12. V_m- und Φ_m-Werte der Alkalisulfate in H_2O bei 25° C. Geschätzte Fehlergrenzen in V_m: durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (einschliesslich F_{syst}), durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0$: $F_2 \approx \pm 2$ cal/Mol Salz (gleich für alle V_m). Φ_m: $F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 0·5$ cal/Mol H_2O.

$\sqrt{m} =$	$100 \frac{n_2}{n_1} =$	V_m in cal/Mol Salz[1]					$\Phi_m \cdot 10^3$ in cal/Mol H_2O[1]				
		Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4	Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
0·01	0·00018	+ 22·0	+ 21·0	+ 20·0	+ 20·0	+ 18·0	+ 0·020	+ 0·019	+ 0·018	+ 0·018	+ 0·016
0·02	0·00072	+ 44·0	+ 41·8	+ 40·0	+ 39·8	+ 35·5	+ 0·159	+ 0·148	+ 0·144	+ 0·143	+ 0·124
0·03	0·00163	+ 66·0	+ 62·0	+ 59·9	+ 59·1	+ 52·3	+ 0·536	+ 0·488	+ 0·480	+ 0·458	+ 0·400
0·04	0·00289	+ 88·0	+ 81·5	+ 79·2	+ 77·4	+ 68·3	+ 1·27	+ 1·10	+ 1·10	+ 1·03	+ 0·896
0·05	0·00451	+ 110	+ 100	+ 97·5	+ 95·1	+ 83·0	+ 2·46	+ 2·03	+ 1·97	+ 1·96	+ 1·56
0·06	0·00650	+ 132	+ 117	+ 114	+ 112	+ 96·0	+ 4·21	+ 3·28	+ 3·14	+ 3·12	+ 2·38
0·07	0·00885	+ 153	+ 134	+ 130	+ 127	+ 108	+ 6·60	+ 4·80	+ 4·58	+ 4·52	+ 3·38
0·08	0·01156	+ 174	+ 148	+ 144	+ 141	+ 118	+ 9·66	+ 6·45	+ 6·24	+ 6·01	+ 4·62
0·09	0·01463	+ 195	+ 162	+ 157	+ 153	+ 127	+ 13·4	+ 8·10	+ 8·10	+ 7·50	+ 5·86
0·10	0·01806	+ 215	+ 173	+ 169	+ 164	+ 136	+ 17·9	+ 9·75	+ 10·0	+ 9·00	+ 6·77
0·11	0·02186	+ 234	+ 183	+ 179	+ 173	+ 142	+ 23·0	+ 11·4	+ 12·0	+ 10·3	+ 7·21
0·12	0·02601	+ 253	+ 192	+ 189	+ 181	+ 148	+ 28·6	+ 13·1	+ 14·0	+ 11·4	+ 7·34
0·13	0·03053	+ 271	+ 200	+ 197	+ 188	+ 152	+ 34·5	+ 14·9	+ 16·1	+ 12·3	+ 7·05
0·14	0·03541	+ 288	+ 207	+ 205	+ 194	+ 155	+ 40·9	+ 16·6	+ 17·9	+ 12·9	+ 6·22
0·15	0·04066	+ 304	+ 214	+ 212	+ 198	+ 157	+ 47·6	+ 18·3	+ 19·6	+ 13·4	+ 4·88
0·16	0·04626	+ 319	+ 219	+ 218	+ 202	+ 158	+ 55·0	+ 19·9	+ 21·1	+ 13·7	+ 2·96
0·17	0·05223	+ 334	+ 224	+ 223	+ 206	+ 159	+ 63·2	+ 20·9	+ 22·4	+ 13·8	+ 0·88
0·18	0·05857	+ 348	+ 229	+ 228	+ 209	+ 159	+ 72·7	+ 21·1	+ 23·5	+ 13·7	− 1·32
0·19	0·06526	+ 361	+ 232	+ 232	+ 211	+ 158	+ 83·1	+ 20·8	+ 24·2	+ 13·5	− 3·72
0·20	0·07232	+ 374	+ 235	+ 236	+ 213	+ 158	+ 94·5	+ 19·8	+ 24·6	+ 13·0	− 6·51
0·215	0·08359	+ 394	+ 239	+ 240	+ 215	+ 156	+ 114	+ 17·1	+ 24·4	+ 11·8	− 12·1
0·235	0·09990	+ 418	+ 241	+ 245	+ 217	+ 152	+ 140	+ 8·22	+ 22·3	+ 8·80	− 22·9
0·255	0·1177	+ 441	+ 241	+ 248	+ 218	+ 148	+ 165	− 7·58	+ 16·5	+ 3·38	− 36·8
0·275	0·1369	+ 462	+ 240	+ 249	+ 218	+ 143	+ 189	− 31·1	+ 2·82	− 6·97	− 54·6
0·295	0·1576	+ 481	+ 235	+ 248	+ 217	+ 136	+ 210	− 69·0	− 19·8	− 23·2	− 76·7
0·315	0·1798	+ 498	+ 228	+ 246	+ 214	+ 129	+ 225	− 125	− 49·6	− 49·6	− 105

[1]) Die für V_m und Φ_m stets angegebene dritte Ziffer soll nicht in allen Fällen die Absolutgenauigkeit zum Ausdruck bringen, sondern die Abstufung zwischen den Salzen etwas genauer erkennen lassen und die Aufstellung von Kurven erleichtern.

C. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Es hat sich bei den untersuchten Salzen, wie erwartet, in grossen Verdünnungen wiederum ein positives Vorzeichen der Verdünnungswärmen ergeben, dagegen kann man allgemein und besonders auch in diesem Konzentrationsgebiet nur noch zum Teil in erster Annäherung von einer $\sqrt{m}$-Proportionalität der Konzentrationsabhängigkeit sprechen. Die Abbiegung nach negativen Werten erfolgt vor allem beim $Ba(NO_3)_2$ schon in sehr kleiner Konzentration. Wie aus den Fig. 5 und 6 ersichtlich, durchlaufen die Kurven verschiedener Salze noch unterhalb $m = 0{\cdot}07$ mol. ein Maximum. Dieses steht in Analogie zu den 1-wertigen Nitraten.

Die Erweiterung des bisher vorliegenden Materials hat ebenso wie bei den Erdalkalichloriden und -bromiden gezeigt, dass die Verdünnungswärmen von Salzen mit einem gemeinsamen und einem variablen Ion um so positiver (weniger negativ) sind, je kleiner die atomtheoretisch abschätzbaren Radien r der variablen wasserfreien Ionen[1]) sind. Und zwar liegen diese Eigentümlichkeiten in der Abstufung der V_m-Werte — wenigstens in den Extremfällen — auch in den grössten untersuchten Verdünnungen ausserhalb der Fehlergrenze[2]). Die Verdünnungswärmen der 1-2-wertigen Salze zeigen in dem untersuchten Konzentrationsgebiet einen ähnlichen Verlauf wie die der 2-1-wertigen Salze.

Kürzlich haben O. Gatty[3]) und G. Scatchard[4]) darauf hingewiesen, dass in den bisher angegebenen theoretischen Formeln für die freie Energie die Volumenänderung bei dem Debyeschen adiabatischen Ladungsprozess und in den Ausdrücken für die Verdünnungswärme die thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt worden ist; letztere sollten demnach eher einer Verdünnungswärme bei konstantem Volumen entsprechen, während die experimentellen Verdünnungswärmen tatsächlich aber bei konstantem Druck gemessen werden. Nimmt man unter Vernachlässigung der ersteren Korrektur den bisher angegebenen Ausdruck für die freie elektrische Energie als richtig an, dann erhält man bei alleiniger Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung in erster Näherung als Grenzgesetz einen Ausdruck für die integrale Verdünnungswärme

$$V_m = -N \sum_{j=1}^{s} \frac{\varepsilon^2 \nu_j z_j^2}{2D} \left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT} + \frac{T}{3V}\frac{dV}{dT}\right) \varkappa,$$

1) Vgl. Nr. 30. 2) Vgl. Nr. 31. 3) O. Gatty, Phil. Mag. 11, 1082. 1931. 4) G. Scatchard, J. Am. chem. Soc. 53, 2037. 1931.

der für wässerige Lösungen bei 25° C Werte liefert, die sich von den nach dem früheren Grenzgesetz

$$V_m = -N \sum_{j=1}^{s} \frac{\varepsilon^2 \nu_j z_j^2}{2D} \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT}\right) \varkappa$$

berechenbaren Werten nur um 7% unterscheiden. Diese Korrektur kann hier bei einem Vergleich der theoretischen Formeln mit dem Experiment praktisch vernachlässigt werden, da sie noch in die durch die Unsicherheit in der Bestimmung von $\frac{dD}{dT}$ gegebene Fehlergrenze[1]) der theoretischen V_m-Werte fällt.

Zahlenmässig noch weniger ins Gewicht fällt diese natürlich interessante Erweiterung der Theorie bei der Beantwortung der Frage, ob man etwa die bei den Verdünnungswärmen noch in sehr grosser Verdünnung gefundenen Individualitäten formal auf dieser Grundlage erklären könnte. Legt man für $\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ z. B. die Ausdehnungskoeffizienten einer 0·1 mol. wässerigen Salzlösung zugrunde, die sich z. B. für Li_2SO_4 und Cs_2SO_4 um 10% unterscheiden, dann berechnen sich als individuelle Korrekturgrössen Werte, die sich, bezogen auf die Verdünnungswärme dieser beiden Salze, nur um 1% unterscheiden. Dieser Unterschied wird mit zunehmender Verdünnung noch geringer, so dass die noch in $^1/_{1000}$ mol. Lösung zu beobachtenden individuellen Unterschiede von rund 20% in keiner Weise auf dieser Grundlage erklärt werden können.

Ferner hat Scatchard bei der Aufstellung der allgemeinen unentwickelten Beziehung für die Verdünnungswärme auch den Temperaturkoeffizienten von a berücksichtigt und folgenden Ausdruck erhalten:

$$V_m = -NkTn \sum_{j=1}^{s} \nu_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{-kTDa}\right)^m$$
$$\left[\left(1 + \frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right)\frac{\Psi_m(x)}{2} + \frac{T}{V}\frac{dV}{dT}\left(\frac{\Psi_m(x)}{2} - mY_m(x)\right) - \frac{T}{a}\frac{da}{dT}\left(\Psi_m(x) - 3\,m\,Y_m(x)\right)\right].$$

Eine zahlenmässige Auswertung desselben unter Berücksichtigung der höheren Glieder ist bisher nicht durchgeführt. Die sogenannte

[1]) Vgl. Nr. 22, S. 773.

zweite Näherung ($m=1$), die SCATCHARD angibt und die sich von der früher angegebenen[1]), ohne Vernachlässigung von $\frac{da}{dT}$ gewonnenen zweiten Näherung

$$V_m = -N\sum_{j=1}^{s}\frac{\varepsilon^2 \nu_j z_j^2}{2D}\left[\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right)\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}+T\frac{da}{dT}\frac{\varkappa^2}{2}\right]$$

durch die Mitberücksichtigung von $\frac{dV}{dT}$ unterscheidet, lautet:

$$V_m = -N\sum_{j=1}^{s}\frac{\varepsilon^2 \nu_j z_j^2}{2D}\left[\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+\frac{T}{3V}\frac{dV}{dT}\right)\varkappa - \left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+\frac{T}{2V}\frac{dV}{dT}-\frac{T}{2a}\frac{da}{dT}\right)\varkappa^2 a\right].$$

Hiernach müsste man z. B. in $^1/_{1000}$ mol. Lösung zur Erklärung eines (allein durch $\frac{da}{dT}$ bedingten) Anteils von 30% an der Verdünnungswärme einen Wert $\frac{da}{dT} = 0{\cdot}039$ Å/Grad annehmen. Nun haben V. K. LA MER und W. G. PARKS[2]) kürzlich aus EMK-Messungen am $CdSO_4$ bei zwei Temperaturen geschlossen, dass ein rein formal zur Erklärung herangezogener a-Wert einen Temperaturkoeffizienten von höchstens 0·004 Å/Grad haben kann. Wenn man diese weitgehende Temperaturunabhängigkeit verallgemeinernd auch für andere Salze als gültig ansieht und mit dem obigen theoretischen Resultat wenigstens für einen orientierenden Überblick vergleicht, so ist wohl daraus zu entnehmen, dass die frühere praktische Vernachlässigung von $\frac{da}{dT}$ hiermit eine gewisse Bestätigung erfahren hat.

III. Verdünnungswärmen des $MgSO_4$ und $CaSO_4$.

Der in den genannten Fällen gefundenen, theoretisch verständlichen Antibasie zwischen V_m und dem Radius r des variablen wasserfreien Ions stand nur eine Ausnahme entgegen: beim $MgSO_4$ und $CaSO_4$ hatte sich eine umgekehrte Abstufung ergeben. Es erschien nun wünschenswert, zu prüfen, ob nicht bei erhöhter Messgenauigkeit in grosser Verdünnung doch eine Umkehrung der Abstufung, also eine Überschneidung der beiden Kurven zu beobachten sei.

---

[1]) N. BJERRUM, Trans. Farad. Soc. 23, 445. 1927. Siehe auch Nr. 12, S. 30, Formel (57); im 2. Glied lies ε^4 statt ε^2. [2]) V. K. LA MER und W. G. PARKS, J. Am. chem. Soc. 53, 2040. 1931.

Tabelle 13. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $MgSO_4$ in H_2O bei 25° C. (Neuere Messungen.)

Präparat: $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse mit Garantieschein (de Haën)	Mol. Gew. 246·4	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$, $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$, $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:
bei $m_{Anf} < 0{\cdot}00625$: $F_{syst} < \pm 1{\cdot}5\%$; bei $m_{Anf} > 0{\cdot}00625$: $F_{syst} < \pm 1{\cdot}0\%$.

Konzentration in Mol/Liter m_{Anf}	m_{End}	Einzelmessungen[1] cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
0·003125	0·0000823	$+301{\cdot}_1$, $+303{\cdot}_5$	+302	±1
	0·0001624	$+279{\cdot}_1$, $+276{\cdot}_5$	+278	±1
0·00625	0·0001645	$+392{\cdot}_3$, $+389{\cdot}_3$, $+391{\cdot}_4$, $+392{\cdot}_7$	+391	±1
	0·0003250	$+353{\cdot}_1$, $+350{\cdot}_9$, $+353{\cdot}_1$, $+351{\cdot}_7$	+352	±1
0·0125	0·0003290	$+472{\cdot}_4$, $+468{\cdot}_4$, $+469{\cdot}_2$, $+467{\cdot}_5$*	+469	±1
	0·0006494	$+422{\cdot}_0$, $+418{\cdot}_8$, —, $+415{\cdot}_4$*	+419	±1
0·05	0·001316	$+581{\cdot}_2$, $+578{\cdot}_8$, $+587{\cdot}_3$, $+585{\cdot}_8$*	+583	±1
	0·002597	$+495{\cdot}_0$, —, $+499{\cdot}_4$, $+498{\cdot}_7$*	+498	±1

Die Art der zur Anwendung gelangten Präparate ist im Kopf der Tabellen 13 und 14 angegeben. Die Konzentration der angesetzten Stammlösungen wurde gewichtsanalytisch auf ±1‰ genau bestimmt. Die V_m-Kurven der beiden Salze sind aus den Mittelwerten der neueren Messungen (Tabelle 13 und 14) aufgestellt und in Fig. 7 graphisch dargestellt worden. Die nicht veröffentlichten älteren Messungen am $MgSO_4$ lassen sich, wie aus der Fig. 7 hervorgeht, trotz ihrer etwas geringeren Genauigkeit gut zu einer Kurve mit den neueren Messungen vereinigen. Die neu aufgestellte Kurve des $CaSO_4$ verläuft zwar etwas tiefer, aber noch innerhalb der für die frühere Kurve angegebenen Fehlergrenze[2]). Es wurden deshalb ausser für das $MgSO_4$

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10. [2]) Vgl. Nr. 27. Die früher angegebenen L_m-Werte erfahren eine Verschiebung, die im Verhältnis zur additiven Unsicherheit F_4 in den

Tabelle 14. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{\mathrm{Anf}}\,m_{\mathrm{End}}}$ von $CaSO_4$ in H_2O bei 25° C. (Neuere Messungen.)

Präparat: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (Kahlbaum)	Mol. Gew. 172·1	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23{\cdot}71 \pm 0{\cdot}02$ $P_R = 23{\cdot}80 \pm 0{\cdot}02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 905 \pm 2$

Geschätzte Fehlergrenze der Resultate:

bei $m_{\mathrm{Anf}} < 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 2\%$, bei $m_{\mathrm{Anf}} > 0{\cdot}00625$: $F_{\mathrm{syst}} < \pm 1\%$.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen[1] cal/Mol Salz	Mittelwert cal/Mol Salz	Wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes (abgesehen von F_{syst}) cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00157	0·0000414	$+232{\cdot}_8$, $+232{\cdot}_3$	+ 233	± 1
	0·0000817	$+213{\cdot}_1$, $+215{\cdot}_3$	+ 214	± 1
0·00314	0·0000828	$+338{\cdot}_3$, $+337{\cdot}_2$	+ 338	± 1
	0·0001635	$+307{\cdot}_7$, $+315{\cdot}_7$	+ 312	± 3
0·00629	0·0001656	$+436{\cdot}_7$, $+447{\cdot}_9$	+ 442	± 3
	0·0003268	$+396{\cdot}_5$, $+405{\cdot}_9$	+ 401	± 3
0·001258	0·0003311	$+536{\cdot}_5$, $+533{\cdot}_5$, $+533{\cdot}_8$, $+532{\cdot}_2$	+ 534	± 1
	0·0006536	$+478{\cdot}_3$, $+480{\cdot}_4$, $+480{\cdot}_8$, $+477{\cdot}_8$	+ 479	± 1

auch für das $CaSO_4$ die Φ_m-Werte in üblicher Weise neu berechnet. Die Φ_m-Kurven sind ebenfalls in Fig. 7 dargestellt. Die interpolierten V_m- und Φ_m-Werte sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Die Tabellen 13 bis 15 enthalten gleichzeitig Angaben über die geschätzten Fehlergrenzen sowohl der Einzel- als auch der interpolierten Werte.

Wie aus der Fig. 7 hervorgeht, haben auch die neuen Untersuchungen ergeben, dass oberhalb der Konzentration $m = 0{\cdot}002$ die integralen Verdünnungswärmen des $CaSO_4$ grösser sind als die des

---

Anschlusswerten vernachlässigt werden kann. Wir haben deshalb auf eine Neuberechnung der L_m- wie auch der Λ_m-Kurven verzichtet, da sich diese Werte leicht nach den in Nr. 15 angegebenen Beziehungen unter Benutzung der neuen V_m- und Φ_m-Werte ergeben.

[1]) Siehe Anm. 1 S. 10.

$MgSO_4$. Unterhalb dieser Konzentration jedoch vereinigen sich die beiden Kurven und münden mit der innerhalb der Messfehler praktisch gleichen[1]) „Anfangsneigung" $A_{\text{extrapol.}} = 7300$ in den Nullpunkt ein.

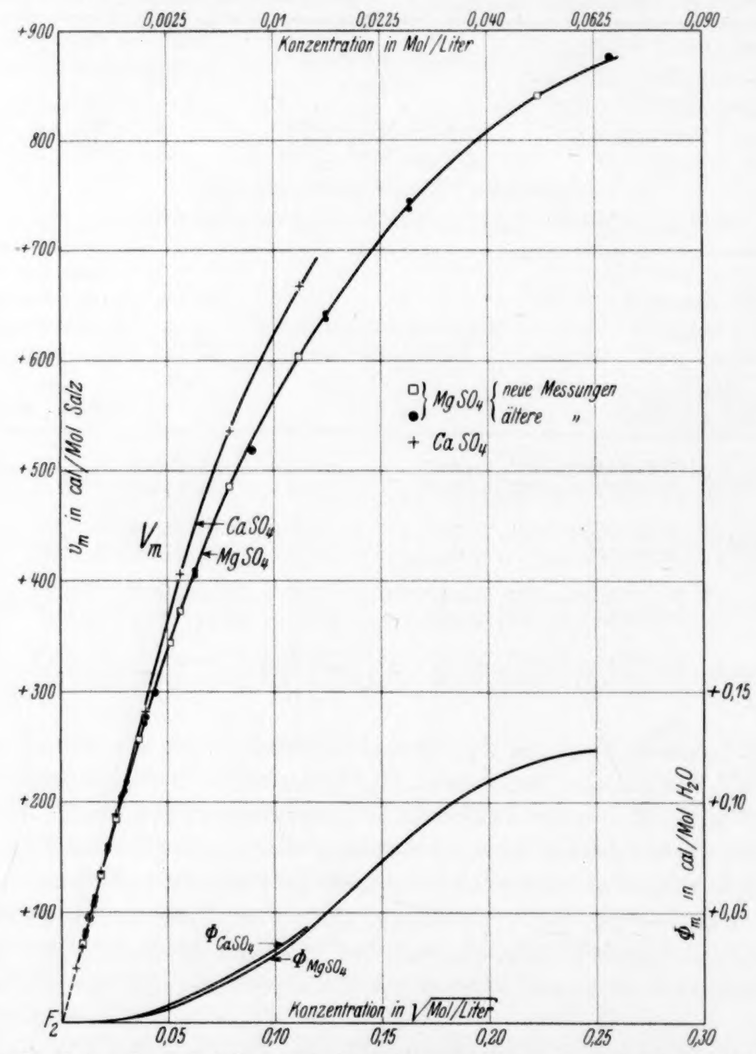


Fig 7. Integrale und differentiale Verdünnungswärmen des *$MgSO_4$* und *$CaSO_4$* bei 25° C.

[1]) In Nr. 32, S. 110, Anm. 5 ist versehentlich $a_{CaSO_4} > a_{MgSO_4}$ statt $a_{CaSO_4} \approx a_{MgSO_4}$ angegeben worden.

Tabelle 15. V_m- und Φ_m-Werte des $MgSO_4$ und $CaSO_4$ in H_2O bei 25° C. Geschätzte Fehlergrenze in V_m: durch die Messung (durchschnittlich): $F_1 \approx \pm 5$ cal/Mol Salz (einschliesslich F_{syst}), durch Extrapolation bis $\sqrt{m} = 0 : F_2 \approx \pm 5$ cal/Mol Salz (gleich für alle V_m).

$$\Phi_m:\ F_3 \approx \pm \frac{n_2}{n_1} \cdot 3 \text{ cal/Mol } H_2O.$$

$\sqrt{m} =$	$100 \frac{n_2}{n_1} =$	V_m in cal/Mol Salz[1]		$\Phi_m \cdot 10^3$ in cal/Mol H_2O[1]	
		$MgSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaSO_4$
0·005	0·00005	+ 36·5	+ 36·5	+ 0·008	+ 0·008
0·015	0·00041	+ 109	+ 109	+ 0·22	+ 0·22
0·025	0·0011	+ 180	+ 183	+ 0·97	+ 1·03
0·035	0·0022	+ 246	+ 256	+ 2·52	+ 2·83
0·045	0·0037	+ 309	+ 329	+ 4·94	+ 6·01
0·055	0·0055	+ 367	+ 400	+ 8·26	+ 9·99
0·065	0·0076	+ 420	+ 463	+ 12·4	+ 14·6
0·075	0·0102	+ 466	+ 517	+ 17·1	+ 19·0
0·085	0·0130	+ 510	+ 564	+ 22·2	+ 24·7
0·095	0·0163	+ 548	+ 605	+ 27·9	+ 30·2
0·105	0·0199	+ 582	+ 642	+ 34·5	+ 36·6
0·115	0·0239	+ 614	+ 675	+ 42·6	+ 43·9
0·125	0·0282	+ 644	—	+ 51·1	—
0·135	0·0329	+ 672	—	+ 60·0	—
0·145	0·0380	+ 698	—	+ 69·6	—
0·155	0·0434	+ 722	—	+ 78·3	—
0·165	0·0492	+ 744	—	+ 86·8	—
0·175	0·0553	+ 765	—	+ 94·4	—
0·185	0·0618	+ 784	—	+ 101	—
0·195	0·0687	+ 801	—	+ 107	—
0·21	0·0796	+ 823	—	+ 114	—
0·23	0·0955	+ 848	—	+ 121	—
0·25	0·1128	+ 867	—	+ 123	—

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik sowie der Münchener Universitätsgesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) Die für V_m und Φ_m stets angegebene dritte Ziffer soll nicht in allen Fällen die Absolutgenauigkeit zum Ausdruck bringen, sondern die Abstufung zwischen den Salzen etwas genauer erkennen lassen und die Aufstellung von Kurven erleichtern.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
Juli 1931.

Zur Kinetik der Gaselektrode.

Von

K. Bennewitz und W. Schieferdecker.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 31.)

Zwecks Bildung einer Theorie zur Deutung bisher als Passivität bekannter Erscheinungen an der *Pt*-Elektrode, wird die von Langmuir begründete Adsorptionstheorie auf den Fall der Gaselektrode übertragen. Unter der grundlegenden Annahme gleichzeitiger Existenz zweier Adsorptionsverbindungen auf der Elektrodenoberfläche („Elementarelemente") erstreckt sich die Untersuchung auf den statischen („Massenwirkungsgesetz für die Elektrodenoberfläche"), stationären (Restströme, „Bedeckungs- und Reaktionspassivität") und nichtstationären Zustand einer *Pt*-Elektrode bei H_2- oder O_2-Beladung unter bestimmten Bedingungen. Das Ergebnis der Theorie ist mit den Erfahrungstatsachen qualitativ in bestem Einklang; quantitativ bedarf es noch besser angepasster Versuche.

Nachfolgende Untersuchungen knüpfen an Beobachtungen an, die der eine von uns[1]) vor langem mitgeteilt und als Passivierung gedeutet hatte. Insbesondere handelt es sich um zwei Erscheinungen an blanken Platinelektroden.

1. Bespült man eine etwa in verdünnter Schwefelsäure oder einer Lauge befindliche blanke Platinanode mit Wasserstoff, so tritt bekanntlich ein Depolarisationsstrom auf; die Stromspannungskurve beginnt bei von $\varepsilon_h = 0$ wachsender Spannung zuerst linear zu steigen, um bei einigen Zehnteln Volt in die Horizontale, den Reststrom, überzugehen, dessen Grösse durch die Nachdiffusion des Wasserstoffs bedingt ist. Die Konstanz des Reststromes ist an die Aufrechterhaltung der Diffusionsbedingungen, insbesondere die der Schichtdicke geknüpft, was sich durch Verwendung von rotierenden Elektroden erreichen lässt. Verfolgt man nun diese Kurve weiter bis zum Zersetzungspunkt, so sinkt sie ziemlich plötzlich im Gebiet um 0·8 Volt herum ab, um fast zu verschwinden und erst am Zersetzungspunkt wieder stark anzusteigen. Offenbar wird in diesem Gebiet die katalytische Wirkung des Platins auf den Depolarisationsvorgang herabgesetzt, was schon damals durch eine Oxydbildung erklärt wurde.

2. Verfolgt man umgekehrt den zeitlichen Potentialverlauf einer anodisch vorbehandelten, unter Wasserstoff stehenden Elektrode, so

---

[1]) K. Bennewitz, Z. physikal. Ch. 72, 1. 1910.

beobachtet man nach anfänglich schnellem Fall wieder in der Gegend von 0·8 Volt eine starke Verzögerung, die fast zur Konstanz führt, um dann sehr plötzlich entweder auf $\sim$ 0 Volt, oder auf einen anderen bei 0·3 Volt liegenden Wert herunterzugehen. Augenscheinlich beginnt die eigentliche Depolarisation erst, nachdem die Oxydschicht stark zurückgegangen ist.

Bei beiden Erscheinungen ist das ziemlich unvermittelt einsetzende Verhalten charakteristisch und weist auf einen eigenartigen Reaktionsmechanismus hin.

Nachdem sich auf anderen Gebieten der Reaktionskinetik die von Langmuir begründete Adsorptionstheorie vielfach bewährt hat, scheint es lohnend, diese Vorstellungen auf den Fall der Gaselektrode zu übertragen. Dies soll im folgenden geschehen.

I. Statischer Zustand einer *Pt*-Elektrode in wässerigem Elektrolyten bei H_2- oder O_2-Beladung.

Wir nehmen mit Langmuir an, dass eine *Pt*-Elektrode (allgemein eine unangreifbare Elektrode) auf ihrer Oberfläche aktive Stellen besitzt, die imstande sind, Gase adsorptiv zu binden und die im allgemeinen mit den Atomen des Elektrodenmaterials zusammenfallen. Das Maximum der Gasbelegung sei eine monomolekulare Schicht. Wollen wir nun das Verhalten der Elektrode über den ganzen Spannungsbereich behandeln, so ergibt sich eine im ersten Augenblick merkwürdig erscheinende Forderung. Da nämlich auch eine in gasfreiem wässerigen Elektrolyten stehende Elektrode ein bestimmtes Potential besitzen muss, der dem Elektrolyten zuzuordnende Wasserdampf aber, wenn auch geringfügig, in H_2 und O_2 dissoziiert ist, so müssen wir annehmen, dass die Elektrode im Gleichgewichtszustand gleichzeitig beide Gase an getrennten Stellen zu adsorbieren vermag. Auch wenn der Elektrolyt H_2 oder O_2 im Überschuss enthält, bleibt das gültig. Während uns das Vorhandensein mehrerer Dissoziationsprodukte nebeneinander im Gasraum zur Gewohnheit geworden ist, scheint die gleichzeitige Existenz von zwei Adsorptionsverbindungen („Hydrid" und „Oxyd") auf metallischer Unterlage befremdend, insofern als sie zur Bildung von Lokalelementen Veranlassung zu geben scheint. Es lässt sich aber thermodynamisch sofort einsehen, dass Lokalelemente dieser Art, d. h. soweit sie dem Gleichgewicht entsprechen, nicht Anlass zu einer Lokalreaktion geben dürfen, da anderenfalls Joulesche Wärme auftreten würde, die als irreversibel dem Gleichgewicht widerspräche. Wir wollen die so hervorgehobenen Lokalelemente als „Elementar-

elemente“ bezeichnen. Unter festgehaltenen äusseren Bedingungen entspricht also einer bestimmten H_2-Beladung eine ganz bestimmte O_2-Beladung. Jede andere Verteilung baut sich, und zwar im allgemeinen sehr schnell, durch Lokalströme, also Ionenreaktionen, auf eine Elementarelementverteilung ab, im Gegensatz zur Gasphase, wo H_2–O_2-Mischungen beliebiger Art praktisch stabil sind. Damit geben wir also dieser speziellen Katalyse eine ganz bestimmte Interpretation. Für die Lokalisierung dieser Beladungen ist übrigens nicht nur das Verhältnis der von H_2 und O_2 bedeckten Flächen, sondern auch der „Dispersitätsgrad“ der Verteilung charakteristisch, der molekulardispers und „MAXWELLsch verteilt“ sein muss, da jede makroskopische Ordnung zur Arbeitsleistung herangezogen werden könnte, also nicht dem Gleichgewicht entspräche. Die Beladungen bilden also ein echtes Gemisch, kein Gemenge. Weiter dürfen wir jeder Elementarverteilung ein Potential der Elektrode eindeutig zuordnen, soweit der Elektrolyt festgelegt ist.

Das Reaktionsschema eines Gaselektrodenvorgangs lässt sich zusammensetzen aus 1. Lösung des Gases, 2. Diffusion des Gases durch die Diffusionsschicht, 3. Adsorption des Gases, 4. Umwandlung in eine Pt-Verbindung, 5. $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionenemission, 6. Ionendiffusion, 7. H_2O-Bildung.

Zu 1. Die Lösung erfolge so schnell, dass im Elektrolyten immer Gleichgewicht mit dem Gasraum herrsche.

Zu 2. Die Diffusion sei durch Verwendung von rotierenden Elektroden festgelegt.

Zu 3 und 4. Diese Aufspaltung in zwei Vorgänge wurde aus Gründen der Allgemeinheit anfänglich gewählt, später aber fallen gelassen, da eine Entscheidung hierüber experimentell nicht möglich erscheint. Wir betrachten also Adsorption und Verbindungsbildung als einen Vorgang.

Zu 5, 6 und 7. Diese drei Vorgänge werden gegenüber den früheren als sehr schnell angenommen (Ionenreaktionen), so dass sie nur als Gleichgewicht eingehen.

Unser Schema sieht also allgemein so aus:

$$\begin{array}{ccccccc} H_2^L & \xrightleftharpoons{\text{Diffusion}} & H_2^E & \xrightleftharpoons{\text{Adsorptionsverbindung}} & PtH_4 & \xleftrightarrow{\text{el.chem. Reakt.}} & H^{\cdot} \\ & & & & \updownarrow & & \\ O_2^L & \rightleftharpoons & O_2^E & \rightleftharpoons & Pt(OH)_4 & \leftrightarrow & OH'. \end{array}$$

Es bedeuten die Indices L: in Lösung, E: an der Elektrode, PtH_4 und $Pt(OH)_4$ die Symbole für die angenommenen Adsorptionsverbindungen. Die punktierten Linien sollen Gleichgewichten entsprechen. Als Geschwindigkeitskonstanten k führen wir ein:

$$\begin{array}{lll} O_2 + Pt(+2H_2O) \rightarrow Pt(OH)_4 & & (k_1) \\ Pt(OH)_4 & \rightarrow O_2 + Pt(+2H_2O) & (k_2) \\ H_2 + {}^1/_2 Pt & \rightarrow {}^1/_2 PtH_4 & (k_3) \\ {}^1/_2 PtH_4 & \rightarrow H_2 + {}^1/_2 Pt & (k_4) \end{array}$$

Für den statischen Zustand nehmen wir an, dass sich alles, also auch der Wasserdampf, mit seinen Produkten im Gasraum im Gleichgewicht befinde. Im Gasraum gilt dann für die Drucke:

$$p_{H_2}^2 p_{O_2} = p_{H_2O}^2 \cdot K_p. \tag{1}$$

Eine Diffusion kommt nicht in Betracht. Für die Adsorptionsverbindung gilt, wenn σ_{OH} bzw. σ_H die Bruchteile der mit der O_2- bzw. H_2-Verbindung bedeckten Fläche sind:

$$k_1 p_{O_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) = k_2 \sigma_{OH} \tag{2}$$

und

$$k_3 p_{H_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) = k_4 \sigma_H. \tag{3}$$

Hierin steckt also die Annahme, dass sowohl eine O_2- wie eine H_2-Molekel nur an noch nicht besetzten Stellen wirken kann, nicht aber z. B. eine H_2-Molekel ein $Pt(OH)_4$ zu reduzieren vermag.

Aus (2) und (3) folgt:

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_{OH}} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 \cdot k_4} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{O_2}}. \tag{4}$$

Hiermit folgt aus (2) und (3), wenn wir nach σ_{OH} bzw. σ_H auflösen:

$$\sigma_{OH} = \frac{1}{\frac{k_2}{k_1 p_{O_2}} + \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4} \frac{p_{H_2}}{p_{O_2}} + 1} \tag{5}$$

und

$$\sigma_H = \frac{1}{\frac{k_4}{k_3 p_{H_2}} + \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \frac{p_{O_2}}{p_{H_2}} + 1}. \tag{6}$$

Die Drucke p_{O_2} und p_{H_2} sind nun statisch mit der EMK E verknüpft. Verstehen wir unter E die in Volt gemessene EMK der Elektrode, bezogen auf eine gleiche, unter 1 Atm. H_2 stehende und im gleichen Elektrolyten befindliche Normalelektrode, so gilt [im Zusammenhang mit Gleichung (1)]:

$$E = E_0 + \beta \ln p_{O_2} = -2\beta \ln p_{H_2}. \tag{7}$$

Bei dieser Normierung ist $E_0 = 1{\cdot}23$ Volt und $\beta = \frac{8{\cdot}313 \cdot 293}{4 \cdot 96500}$ $= 0{\cdot}00630$; und ausserdem sind die Grössen p in Atmosphären zu zählen. Es folgt aus (7):

$$p_{O_2} = e^{\frac{E - E_0}{\beta}} \quad \text{und} \quad p_{H_2} = e^{-\frac{E}{2\beta}}. \tag{8}$$

In Analogie dazu führen wir für die Konstanten der Gleichung (5) und (6) neue Bezeichnungen E' und E'' ein, indem wir setzen:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_0 - E'}{\beta}} \quad \text{und} \quad \frac{k_4}{k_3} = e^{-\frac{E''}{2\beta}}. \tag{9}$$

E' und E'' sind also aufs engste mit den Gleichgewichtskonstanten der O_2- bzw. der H_2-Reaktion verknüpft und werden später eine ausschlaggebende Bedeutung gewinnen.

Setzen wir nun (8) und (9) in (5) und (6) ein, so erhalten wir:

$$\sigma_{OH} = \frac{1}{e^{\frac{E' - E}{\beta}} + e^{\frac{2E' + E'' - 3E}{2\beta}} + 1} \tag{10}$$

und

$$\sigma_H = \frac{1}{e^{\frac{E - E''}{2\beta}} + e^{\frac{3E - 2E' - E''}{2\beta}} + 1}. \tag{11}$$

Nun führen wir zuletzt noch die neuen Variabeln χ und ψ ein durch:

$$\chi = e^{\frac{E - E'}{\beta}} \quad \text{und} \quad \psi = e^{\frac{E'' - E}{2\beta}}. \tag{12}$$

Damit wird (10) und (11):

$$\sigma_{OH} = \frac{\chi}{1 + \psi + \chi} \quad \text{und} \quad \sigma_H = \frac{\psi}{1 + \psi + \chi}. \tag{13}$$

Durch (13) und (12) sind die Belegungszahlen σ eindeutig auf die Potentiale E zurückgeführt. Diese Beziehung soll nach unserer einleitenden Betrachtung aber immer, auch im stationären und nichtstationären Falle gelten, im Gegensatz zu den Beziehungen (5) und (6), die nur im statischen Falle gültig sind.

Wir bemerken zuerst, dass allgemein:

$$\frac{\sigma_{OH}}{\sigma_H} = \frac{\chi}{\psi} = e^{\frac{3E - 2E' - E''}{2\beta}} \tag{14}$$

ist; an der „neutralen" Stelle $\sigma_{OH} = \sigma_H$ gilt also

$$E_{(\sigma_{OH} = \sigma_H)} = E_{(\chi = \psi)} = \frac{1}{3}(2E' + E''). \tag{15}$$

Weiter folgt aus (12) und (9):

$$\chi \cdot \psi^2 = e^{\frac{E''-E'}{\beta}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^2 \cdot e^{-\frac{E_0}{\beta}} = G = \text{const.} \tag{16}$$

Führen wir hier durch (13) die σ_{OH} und σ_H ein, so erhalten wir das Massenwirkungsgesetz für die Elektrodenoberfläche, das die Form annimmt:

$$\frac{\sigma_{OH} \cdot \sigma_H^2}{(1-\sigma_{OH}-\sigma_H)^3} = G. \tag{17}$$

Über die Lage der charakteristischen Potentiale E', E'' und $E_{(\sigma_{OH}=\sigma_H)}$ können wir schon jetzt eine qualitative Aussage machen. Am „Neutralpunkt" wird wegen der Kleinheit von K_p [in Gleichung (1)], und somit von p_{H_2} und p_{O_2}, auch σ_H und σ_{OH} sehr klein sein. Für (17) folgt daraus, dass auch $G \ll 1$ sein muss; damit wird aber nach (16): $E'' < E'$. Substituieren wir diese Ungleichung in (15), so erhalten wir:

$$E'' < E_{(\sigma_{OH}=\sigma_H)} < E'. \tag{18}$$

Diese Beziehung wird uns später bei der Diskussion nichtstationärer Vorgänge nützlich sein; hier soll sie uns dazu dienen, das Verhalten der Belegungszahlen σ zu untersuchen.

Für das Gebiet $E > E'$ ist nach (12) χ eine grosse Zahl, die mit abnehmendem E gegen Null geht; umgekehrt ist für $E < E''$ ψ klein gegen Eins (nahe Null), um mit wachsendem E stark zuzunehmen. Im Gebiet zwischen E' und E'' sind χ sowohl wie ψ klein gegen Eins. Teilen wir also das ganze Gebiet der E in drei Teile, deren erster von E_0 bis $< E'$, deren zweiter von $< E'$ bis $> E''$, und deren dritter von $> E''$ bis Null reicht, so können wir die Gleichungen (13) in vereinfachter Form schreiben, und zwar

Tabelle 1.

Gebiet	Bereich	σ_{OH}	σ_H	χ	ψ
I	von E_0 bis $< E'$	$\frac{\chi}{1+\chi}$	$\frac{\psi}{1+\chi}$	> 1	$\ll 1$
II	von $< E'$ bis $> E''$	χ	ψ	$\ll 1$	$\ll 1$
III	von $> E''$ bis 0	$\frac{\chi}{1+\psi}$	$\frac{\psi}{1+\psi}$	$\ll 1$	> 1

(19)

An der Stelle $E = E'$ (Gebiet I) wird nach (12): $\chi = 1$, oder nach (19): $\sigma_{OH} = \frac{1}{2}$; an der Stelle $E = E''$ (Gebiet III) wird nach (12): $\psi = 1$, oder nach (19): $\sigma_H = \frac{1}{2}$. Damit haben wir die Bedeutung der

Grössen E' und E'' gefunden; es sind die Potentiale, bei denen die O_2- bzw. H_2-Bedeckung die Hälfte der verfügbaren Oberfläche ausmacht. Nunmehr können wir die σ_{0H} bzw. σ_H als Funktionen von $E-E'$ bzw. von $E''-E$ wirklich berechnen. Wir erhalten Tabelle 2.

Tabelle 2.

$E-E'$	χ	σ_{0H}	$E''-E$	ψ	σ_H
$+0.4$	$4.0 \cdot 10^{27}$	$1-2.5 \cdot 10^{-28}$	-0.2	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$1.25 \cdot 10^{-7}$
$+0.3$	$4.8 \cdot 10^{20}$	$1-2.08 \cdot 10^{-21}$	-0.1	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$3.55 \cdot 10^{-4}$
$+0.2$	$6.3 \cdot 10^{13}$	$1-1.59 \cdot 10^{-14}$	-0.05	$1.88 \cdot 10^{-2}$	0.01845
$+0.1$	$7.8 \cdot 10^{6}$	$1-1.28 \cdot 10^{-7}$	-0.03	$8.55 \cdot 10^{-2}$	0.07877
$+0.05$	$2.81 \cdot 10^{3}$	$1-3.56 \cdot 10^{-4}$	-0.02	$2.039 \cdot 10^{-1}$	0.1693
$+0.03$	$1.161 \cdot 10^{2}$	0.9915	-0.01	$4.522 \cdot 10^{-1}$	0.3114
$+0.02$	$2.393 \cdot 10^{1}$	0.9599	0	1.000	0.5000
$+0.01$	4.892	0.8496	$+0.01$	2.212	0.6887
0	1.000	0.5000	$+0.02$	4.903	0.8306
-0.01	$2.044 \cdot 10^{-1}$	0.1697	$+0.03$	$1.170 \cdot 10^{1}$	0.9213
-0.02	$4.178 \cdot 10^{-2}$	0.0400	$+0.05$	$5.321 \cdot 10^{1}$	0.9815
-0.03	$8.473 \cdot 10^{-3}$	$8.402 \cdot 10^{-3}$	$+0.1$	$2.82 \cdot 10^{3}$	$1-3.55 \cdot 10^{-4}$
-0.05	$3.565 \cdot 10^{-4}$	$3.565 \cdot 10^{-4}$	$+0.2$	$8.04 \cdot 10^{6}$	$1-1.25 \cdot 10^{-7}$
-0.1	$1.30 \cdot 10^{-7}$	$1.30 \cdot 10^{-7}$	$+0.3$	$5.0 \cdot 10^{10}$	$1-2.0 \cdot 10^{-11}$
-0.2	$1.63 \cdot 10^{-14}$	$1.63 \cdot 10^{-14}$	$+0.4$	$6.3 \cdot 10^{13}$	$1-1.6 \cdot 10^{-14}$

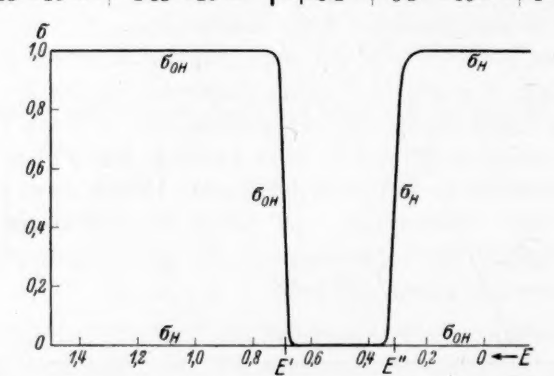


Fig. 1. Belegungszahlen σ als Funktion des Potentials E.

Man sieht, dass der Übergang der Grössen σ_{0H} bzw. σ_H vom Wert ~ 1 zum Wert ~ 0 in unmittelbarer Nähe der charakteristischen Potentiale E' bzw. E'' erfolgt. Greifen wir etwas vor, indem wir die in Teil III dieser Arbeit erhaltenen Werte $E' = 0.69$ und $E'' = 0.31$ einsetzen, so erhalten wir Fig. 1, die zur Orientierung schon hier gegeben sei.

Für andere Werte von E' oder E'' behalten die Kurven ihre Form bei und brauchen nur entsprechend auf der E-Achse verschoben zu werden. Auffällig ist der sehr steile Abfall, der sich für σ_H innerhalb

0·05 Volt, für σ_H innerhalb 0·1 Volt praktisch vollzieht. Wir werden später sehen, dass dies Ergebnis mit den Versuchen in guter Übereinstimmung zu stehen scheint. Das Gebiet zwischen E' und E'' ist dasjenige, in dem die gleichzeitigen O_2- und H_2-Belegungen kommensurabel und zugleich sehr klein werden.

II. Stationärer Zustand einer *Pt*-Elektrode in wässerigem Elektrolyten, speziell bei H_2-Spülung und konstantem anodischem Strom i (Reststrom).

Fliesst durch eine als Anode verwandte H_2-Elektrode aus blankem Platin ein konstanter Strom i, so wird er sich im allgemeinen aus zwei Anteilen zusammensetzen. Ist E nahe Null, so wird im wesentlichen die Reaktion $H_2 - 2\ominus = 2H^{\cdot}$ auftreten; ist dagegen $E \sim E_0$, so wird die Reaktion $4OH' - 4\ominus = O_2 + 2H_2O$ überwiegen. Die mit diesen beiden Vorgängen verknüpften Teilströme seien i_H und i_{OH}, so dass allgemein gilt:

$$i = i_H + i_{OH}. \tag{20}$$

Im stationären Zustand muss nun der Strom i_H gleich dem Wasserstoffdiffusionsstrom und gleich dem Reaktionsumsatz sein; gleiches gilt für i_{OH}. Wir erhalten also die Gleichungen:

$$\frac{i_H}{2Fq} = \gamma\,(p^L_{H_2} - p^E_{H_2}) = k_3 p^E_{H_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) - k_4\sigma_H \tag{21}$$

und

$$\frac{i_{OH}}{4Fq} = \delta\,(p^E_{O_2} - p^L_{O_2}) = k_2\sigma_{OH} - k_1 p^E_{O_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H). \tag{22}$$

Die γ und δ sind die Diffusionskonstanten (bei gegebener Schichtdicke); da sich diese ebenso wie die k-Grössen auf Molumsatz pro Quadratzentimeter und Sekunde beziehen, müssen wir auch die i in der gleichen Form darstellen, d. h. mit νFq dividieren, wo ν die Wertigkeit, $F = 96500$ Coulomb und q die Oberfläche bedeutet.

Aus (21) ergibt sich durch doppelte Kombination zuerst:

$$p^E_{H_2} = \frac{i_H/2Fq + k_4\sigma_H}{k_3(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)}, \quad \text{und weiter} \quad \frac{i_H}{2Fq} = \gamma\left[p^L_{H_2} - \frac{i_H/2Fq + k_4\sigma_H}{k_3(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)}\right].$$

Lösen wir dies nach i_H auf, so folgt:

$$\left.\begin{aligned} i_H &= 2Fq\gamma\,\frac{p^L_{H_2}k_3(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) - k_4\sigma_H}{\gamma + k_3(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)} \\ &= 2Fq\gamma\,\frac{p^L_{H_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) - \dfrac{k_4}{k_3}\sigma_H}{\dfrac{\gamma}{k_3} + (1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In dieser Gleichung könnten wir z. B. $p_{H_2}^L = 1$ setzen, was der gewöhnlichen Versuchsbedingung entspricht; wir wollen indessen die allgemeinere Form beibehalten.

Ganz ebenso können wir die Gleichungen (22) behandeln; nur wollen wir hier von vornherein $p_{O_2}^L = 0$ setzen, entsprechend unserer Annahme. Es sei hier bemerkt, dass es auch durchaus einen Sinn ergibt, $p_{O_2}^L$ beliebig endlich neben beliebigem $p_{H_2}^L$ zu setzen, da sich im Gasraum und in der Lösung das Gleichgewicht im allgemeinen nicht einzustellen braucht. Wir erhielten dann den komplizierteren Fall einer „Knallgaselektrode“ (nicht Knallgaskette!), deren Untersuchung zwar von hohem Interesse wäre, über den Rahmen dieser Arbeit aber hinausginge. Es ist beabsichtigt, diese Frage später zu behandeln.

Setzen wir also $p_{O_2}^L = 0$, so erhalten wir auf analogem Wege:

$$i_{OH} = 4 F q \delta \frac{\frac{k_2}{k_1}\sigma_{OH}}{\frac{\delta}{k_1} + (1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)}. \tag{24}$$

Addieren wir nun (23) und (24), beachten, dass nach (13)

$$1 - \sigma_{OH} - \sigma_H = \frac{1}{1 + \psi + \chi},$$

setzen weiter die Werte σ_{OH} und σ_H nach (13) ein und erweitern mit $1 + \psi + \chi$, so ergibt sich:

$$i = i_H + i_{OH} = 2 F q \left[\gamma \frac{p_{H_2}^L - \frac{k_4}{k_3}\psi}{1 + \frac{\gamma}{k_3}(1 + \psi + \chi)} + 2\delta \frac{\frac{k_2}{k_1}\chi}{1 + \frac{\delta}{k_1}(1 + \psi + \chi)} \right]. \tag{25}$$

Damit hätten wir die Stromspannungskurve gefunden. Zur Diskussion empfiehlt es sich, nach (12) die E selber einzuführen und, ganz analog wie früher in (9), zwei neue Konstanten E_γ und E_δ durch:

$$\frac{\gamma}{k_3} = e^{\frac{E_\gamma}{\beta}} \quad \text{und} \quad \frac{\delta}{k_1} = e^{\frac{E_\delta}{\beta}} \tag{26}$$

zu definieren. Und schliesslich ersetzen wir noch $\frac{k_4}{k_3}$ und $\frac{k_2}{k_1}$ durch (9). Mit diesen drei Umformungen ergibt sich schliesslich:

$$i = 2Fq\left\{\left[\gamma \frac{p_{H_2}^L - e^{-\frac{E}{2\beta}}}{1 + e^{\frac{E_\gamma}{\beta}} + e^{\frac{2E_\gamma + E'' - E}{2\beta}} + e^{\frac{E + E_\gamma - E'}{\beta}}}\right.\right.$$
$$\left.\left. + 2\delta \frac{e^{\frac{E - E_0}{\beta}}}{1 + e^{\frac{E_\delta}{\beta}} + e^{\frac{2E_\delta + E'' - E}{2\beta}} + e^{\frac{E + E_\delta - E'}{\beta}}}\right]\right\}. \quad (27)$$

Wir bemerken, dass das zweite Glied wegen des Exponenten $-E_0$ erst dann eine Rolle zu spielen beginnt, wenn E nahe gleich E_0 wird. Für das eigentliche Reststromgebiet können wir uns auf das erste Glied beschränken.

α) Setzen wir zuerst $k_3 \gg \gamma$, also die H_2-Adsorptionskomponente gross gegen die Diffusionskonstante, so wird nach (26) $E_\gamma \ll 0$. Damit verschwinden alle e-Funktionen im Nenner des ersten Gliedes. Wir erhalten für $k_3 \gg \gamma$:

$$i = 2Fq\gamma\left(1 - e^{-\frac{E}{2\beta}}\right), \quad (28)$$

(wobei $p_{H_2}^L = 1$ genommen wurde). Das ist die bekannte Gleichung des Reststromes, der seinen Grenzwert

$$i_{\text{Rest}} = 2Fq\gamma \quad (29)$$

praktisch bei $e^{-\frac{E}{2\beta}} \sim 0{\cdot}01$, also bei $E_{\text{Rest}} \sim 4{\cdot}6 \cdot 2\beta = 0{\cdot}058$ Volt erreicht. In der Gegend von E_0 kommt dann das zweite Glied von (27) allmählich in Betracht. Insgesamt ergibt sich eine Reststromkurve der gewöhnlichen Art mit der Gleichung:

$$i = i_{\text{Rest}}\left(1 - e^{-\frac{E}{2\beta}}\right). \quad (30)$$

Da nun ψ für $E = 0$ von der Grösse $5 \cdot 10^{10}$ wird, so verschwindet der Beitrag der Nennerglieder in (25) erst dann neben Eins, wenn $\frac{k_3}{\gamma}$ grösser als dieser Wert ist. Ist das nicht der Fall, so wird der Nenner bestimmend für den Verlauf der i-Kurve und wir haben Fall β.

β) (k_3 nicht $\gg \gamma$). Die e-Funktion des Zählers ist, wie erwähnt, bereits bei $\sim 0{\cdot}058$ Volt praktisch verschwunden; die Funktion $1 + \psi + \chi$ geht mit dem Wachsen des E von Null bis $1{\cdot}23$ von grossen Werten über ~ 1 wieder zu grossen Werten. Der Faktor $\frac{1}{1 + \frac{\gamma}{k_3}(1 + \psi + \chi)}$ des ersten Gliedes in (25) zeigt, als Funktion von E aufgetragen, für

verschiedene $\frac{\gamma}{k_3}$ dann folgendes Verhalten (Fig. 2). Mit abnehmendem k_3 wird die Länge des Reststromes immer kleiner, indem er sich auf einen mittleren Punkt zusammenzieht. Gleichzeitig sinkt die Grösse des Reststromes zuerst unmerklich, später schneller, um bei kleinem k_3 den Reststrom überhaupt verschwinden zu lassen. Die Stellen des Anstiegs und des Abstiegs weisen Wendepunkte auf, die zur Bestimmung von E_γ bzw. $\frac{\gamma}{k_3}$ dienen können. Nullsetzung des zweiten Differentialkoeffizienten obigen Faktors nach E liefert:

$$\frac{\gamma}{k_3} = \frac{1}{e^{\frac{E'' - E_{W_2}}{2\beta}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_{W_1} - E'}{\beta}} - 1}, \tag{31}$$

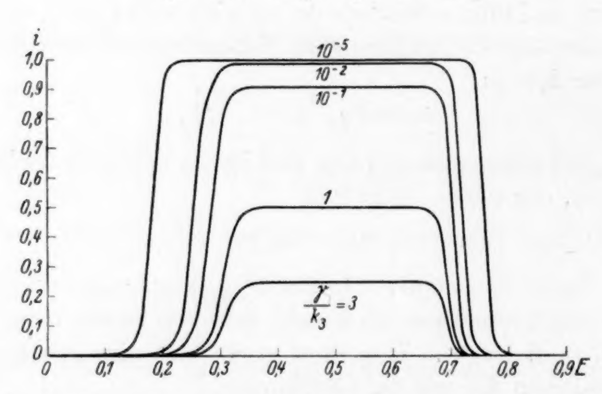


Fig. 2. Theoretische Reststromkurven bei verschiedenen $\frac{\gamma}{k_3}$.

worin E_{W_2} bzw. E_{W_1} die zu den Wendepunkten des Anstiegs bzw. des Abstiegs gehörigen Potentiale bedeuten, die direkt aus der Kurve abzulesen sind. Hier sind nun noch E'' und E' unbekannt, deren Bestimmung erst später erörtert werden soll. Grundsätzlich könnten (27) und (31) dazu dienen, was sich aber als wenig zweckmässig erweist.

Jedenfalls ersehen wir zweierlei aus diesen Betrachtungen: Erstens ist der Anstieg des Reststromes stark von der Reaktionsgeschwindigkeit des H_2 mit dem Platin abhängig, und zweitens erfolgt im allgemeinen nach Beendigung des Reststromes eine starke Abnahme des Stromes bis fast Null. Diese ist sachlich bedingt durch die in dieses Gebiet fallende Zunahme der $Pt(OH)_4$-Bedeckung, die den nach Maßgabe des Reststromes herandiffundierenden Wasserstoff an der Hydrid-

bildung verhindert[1]). Die dadurch hervorgerufene Passivierung wollen wir als „Bedeckungspassivität" bezeichnen. Demgegenüber haben wir in der Stromverminderung bei kleinem E eine ganz andere Art der Passivität vor uns, die auf einer Änderung (Abnahme) der Geschwindigkeitskonstante k_3 beruht und als „Reaktionspassivität" bezeichnet werden soll.

Der spätere Verlauf, der sich an das Abfallgebiet anschliesst, wird vom zweiten Glied der Gleichung (25) oder (27) bestimmt. Im allgemeinen bedingt dieses einen beschleunigten Anstieg in der Gegend von E_0 (Zersetzungspunkt). Indes ist es fraglich, ob der Ausdruck den wahren Verhältnissen entspricht. Da nämlich einerseits für O_2 am Platin eine nicht unbeträchtliche Überspannung besteht, andererseits die beginnende Blasenbildung völlig neue Verhältnisse durch Schaffung neuer Phasen verursacht, liegen hier Dinge vor, die in unseren Voraussetzungen nicht enthalten sind. Wir vermuten jedoch, dass das Gebiet der Überspannung tatsächlich noch durch Gleichung (25) bzw. (27) wiedergegeben wird und erst bei Beginn der sichtbaren Zersetzung neue Bedingungen auftreten. Wir sehen deshalb von der Behandlung dieses Gebiets ab.

Nunmehr wollen wir die Resultate der Rechnung mit tatsächlich gefundenen Stromkurven vergleichen. Es mag bemerkt werden, dass die Ausführung unserer Versuche vor der Aufstellung der Theorie geschah und lediglich zu einer Orientierung dienen sollte. Aus diesem Grunde liegt eine systematische Untersuchung der Verhältnisse zur Zeit noch nicht vor. Eines aber erkennen wir aus ihnen, dass der Verlauf der Kurven in qualitativer Beziehung obigen Folgerungen durchaus entspricht. Kurven des gewöhnlichen Typus, die also ohne Abfall nach Erreichung des Reststromes verlaufen, und nur als Grenzfall aufzufassen sind, erhielten wir niemals, wohl aber solche, die zwar anfangs nach Gleichung (30) verlaufen, später aber einen Abfall (Bedeckungspassivität) aufweisen. Das bedeutet, dass k_3 zwar sehr gross gegen δ, aber doch nicht gross gegen die im Abfallgebiet erreichten χ-Werte ist. Dieser Fall tritt immer ein, wenn die Elektrode durch mehrmaligen Anstieg und Abstieg von E gewissermassen formiert war. Erst dann wurde eine befriedigende Reproduzierbarkeit erzielt. War indessen die Elektrode ausgeruht, so erfolgte der erstmalige Anstieg für gewöhnlich sehr viel später (etwa bei 0·3 Volt, statt bei 0·0 Volt).

[1]) Die empirische Bestätigung dieser Folgerung rechtfertigt unsere frühere Annahme, dass eine direkte Reduktion des Platinoxyds durch H_2 nicht stattfindet.

Die Kurve ähnelte den Formen der Fig. 2 weitgehend, mit dem quantitativen Unterschied, dass sowohl Anstieg wie Abfall wesentlich flacher verliefen. Abgesehen hiervon deutet dieser Befund darauf, dass in diesen Fällen k_3 stark verkleinert war. Geht man bei einem solchen Verhalten von 0 bis $\sim$ 0·5 Volt und kehrt dann um, so ist dieser Teil der Kurve leidlich reproduzierbar; überschreitet man aber etwa 0·8 Volt, um erst dann umzukehren, so verläuft die Kurve des Rückgangs bei höherem i. Offenbar hat sich durch den Versuch selbst die „Reaktionspassivität" geändert, d. h. k_3 ist gewachsen. Wir sind etwa von Kurve 3 der Fig. 2 auf Kurve 1 gelangt. Eine gefundene Kurve dieser Art ist in Fig. 3 dargestellt. Es liegt nahe, diesen Vorgang, den man als „Formierung" aufzufassen hat, folgendermassen zu deuten: Das ausgeruhte Platin hat seine Adsorptionsvalenzstellen weitgehend

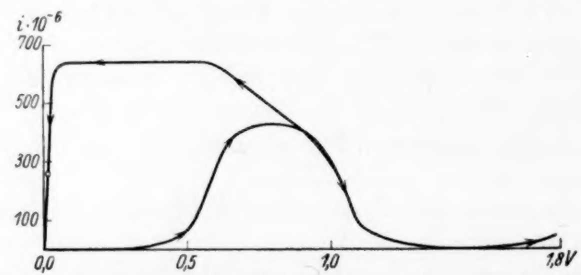


Fig. 3. Beobachtete Reststromkurve bei An- und Abstieg.

in sich gesättigt (ist reaktionspassiv); durch Aufzwingung der Oxydbildung werden die Valenzen wieder hervorgekehrt (aktiviert) und verbleiben bei nachfolgender Reduktion längere Zeit in dieser aktiven Form, in der sie dem herandiffundierenden Wasserstoff Gelegenheit zur Hydridbildung liefern. Geht man zu so hohen Potentialen, dass praktisch $\sigma_{OH} = 1$ ist, wird die Reaktivität beim Rückgang so gross, dass auf einige Zeit jedenfalls die völlig reaktionsaktive reproduzierbare Kurve von oben erhalten werden kann. Man sieht also, dass gerade das Stadium des mit völliger Bedeckungspassivität verknüpften Zustands (bei 0·9 bis 1·2 Volt) die Ursache der bei kleinen Spannungen bemerkbaren Reaktionsaktivität ist. Es ist weiter möglich, diesen aktiven Zustand auch durch kathodische H_2-Entwicklung zu erreichen, wobei das entstehende Hydrid dieselbe Richtwirkung auf die Valenzen ausübt wie oben das Oxyd.

Die hier vertretene Interpretation der Erscheinung der Passivierung soll mit aller Reserve ausgesprochen werden, da sie noch systema-

tische Versuche erfordert, die nach Aufstellung der Theorie übersichtlicher sein werden als vorher. Immerhin gibt sie die Tatsachen befriedigend wieder. Erschwerend wirkt der Umstand, dass im allgemeinen k_3 schon während eines Versuchs stark zu variieren scheint, wie der letzte Abschnitt zeigte. Dazu kommt, dass die Vorbehandlung der Elektrode (Trocknung, Glühen, Polieren usw.) zu völlig verschiedenem Verhalten Anlass gibt und sich der Reproduzierbarkeit entzieht, wie nach obigem auch ohne weiteres zu erwarten ist.

III. Nichtstationärer Zustand einer *Pt*-Elektrode in wässerigen Elektrolyten, die, anodisch vorbehandelt, in O_2 oder H_2 von einem konstanten kathodischen Strom durchflossen wird.

Wenn auch der stationäre Zustand (II) schon eine gewisse Erkenntnis der Vorgänge vermittelt hat, so ist dies vom nichtstationären in noch höherem Masse zu erwarten. Prozesse dieser Art sind folgende: 1. die stromlose Reduktion einer zuvor anodisch behandelten H_2-Elektrode; 2. die Entladung einer aus zwei H_2-Elektroden bestehenden Gaskette nach vorhergegangener Polarisation, wobei die Entladung durch Schluss über einen (grossen) Widerstand unter veränderlichem Stromfluss stattfindet; 3. die kathodische Reduktion einer O_2-Elektrode. Bei allen diesen Vorgängen handelt es sich um die Bestimmung des zeitlichen Potentialverlaufs der einen (kleinen) Elektrode gegenüber der anderen (grösseren) unter H_2 im selben Elektrolyten stehenden, als unpolarisierbar angenommenen Vergleichselektrode. Treten hierbei Ströme auf, wie in Fall 2 und 3, so werden sie im allgemeinen variabel sein. Hierdurch kommt eine gewisse Schwierigkeit in die Rechnungen, die man dadurch vermeiden kann, dass man nur Vorgänge konstanter Stromstärke betrachtet. Experimentell lässt sich das leicht verwirklichen, indem z. B. bei der Entladung der Gaskette (2) in den Schlusskreis eine konstante hohe Spannung (220 Volt) und ein grosser Widerstand ($\sim 10^7$ Ohm) gelegt wird. Diese Beschränkung auf konstante Ströme bedeutet keine Beeinträchtigung der Allgemeinheit unserer Betrachtungen; die genannten drei Fälle lassen sich dann gemeinsam behandeln.

Wieder müssen wir von einem bestimmten Reaktionsschema ausgehen, als das wir dasjenige unter Abschn. I benutzen wollen. Im Gegensatz zu Abschn. II bedeuten jedoch hier die Vorgänge der Diffusion eine erhebliche Erschwerung der Rechnung, insofern wir bei Ansatz der Reaktionsgleichungen auf ein System von vier simultanen Differentialgleichungen höherer Ordnung stossen, deren Lösung in

Strenge nicht möglich ist. Wir dürfen aber hier von der Diffusion absehen, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, solange wir die verwendeten Ströme klein gegenüber dem Diffusionsreststrom nehmen, was immer möglich ist. Ein Kriterium dafür, ob diese Bedingung erfüllt ist, bietet die Variation der Rührgeschwindigkeit der betrachteten Elektrode, die die Potential-Zeitkurve nicht beeinflussen soll; im besonderen wird man natürlich mit möglichst hohen Rührgeschwindigkeiten arbeiten.

Unter diesen Bedingungen beschränkt sich das Gleichungssystem auf zwei simultane Differentialgleichungen, die durch eine dritte algebraische Gleichung verknüpft sind und sich grundsätzlich lösen lassen. Diese beiden Gleichungen beschreiben die Adsorptionsreaktionsvorgänge

$$O_2 + Pt + 2\,H_2O \underset{(k_2)}{\overset{(k_1)}{\rightleftarrows}} Pt(OH)_4 \quad \text{und} \quad 2\,H_2 + Pt \underset{(k_4)}{\overset{(k_3)}{\rightleftarrows}} PtH_4 .$$

Während nun bei den stationären Vorgängen (Abschn. II) zeitlich unveränderliche Zustände hinsichtlich der O_2- und H_2-Belegungen (σ_{OH} und σ_H) vorliegen, die sich von selbst nach der Beziehung (17) einstellen, müssen wir hier die Gültigkeit von (17) ausdrücklich fordern, damit wir unsere Beziehungen (10) und (11) überhaupt verwenden dürfen. Das läuft darauf hinaus, die Ausgleichgeschwindigkeit der σ_{OH} und σ_H als gross gegenüber den anderen Geschwindigkeiten zu betrachten. Dieser Ausgleich findet aber statt auf dem Wege über die Entladung von Lokalelementen. Jede Nicht-„Elementarbelegung" im Sinne des Abschn. I soll also durch einen elektrochemischen Massenumsatz im Sinne der Reaktion

$$Pt(OH)_4 + PtH_4 = 2\,Pt + 4\,H_2O$$

momentan sich zu einer „Elementarbelegung" abbauen, was pro Zeiteinheit einem Umsatz von x Molen in bezug auf O_2 und $2x$ Molen in bezug auf H_2 entspricht.

Es sei $N_L \cdot n$ die aus dem Gitter zu berechnende Anzahl der Valenzstellen für O_2 pro Quadratzentimeter wahrer Oberfläche, also $2N_L \cdot n$ diejenige der Stellen für H_2, wo N_L die Loschmidtsche Zahl ist. Die Zahlen n bzw. $2n$ beziehen sich somit auf das Mol des betreffenden Gases. Sei weiter q die scheinbare Oberfläche der Elektrode und z ein Faktor $\frac{\text{wahre}}{\text{scheinbare}}$ Oberfläche, der einer eventuellen Zer-

klüftung oder Tiefenwirkung Rechnung trägt, so ist die gesamte wahre Oberfläche gleich

$$z n q = n' q \text{ (für } O_2) \quad \text{und} \quad 2 z n q = 2 n' q \text{ (für } H_2), \tag{32}$$

ausgedrückt in Valenzstellen pro Mol.

Der zeitliche Umsatz jeder Belegungsart ergibt sich dann zu:

$$n' \frac{d\sigma_{OH}}{dt} = k_1 p_{O_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) - k_2 \sigma_{OH} - x - \frac{i_{OH}}{4 F q} \tag{33a}$$

und

$$2 n' \frac{d\sigma_H}{dt} = k_3 p_{H_2}(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H) - k_4 \sigma_H - 2 x + \frac{i_H}{2 F q} \cdot \tag{33b}$$

Hier tragen die ersten Glieder rechts der Hinreaktion, die zweiten der Rückreaktion, die dritten dem Lokalelementumsatz und die vierten der durch den Partialstrom bedingten Ionenreaktion Rechnung, wobei sich jede Gleichung auf den Molumsatz des betreffenden Gases bezieht.

Hierzu kommt als dritte Gleichung die Beziehung (17)

$$\frac{\sigma_{OH} \cdot \sigma_H^2}{(1 - \sigma_{OH} - \sigma_H)^3} = G. \tag{17}$$

Der weitere Gang wäre nun der, dass man x aus (33a) und (33b) eliminiert und etwa σ_H und $\frac{d\sigma_H}{dt}$ mit Hilfe von (17) ersetzt. Die so erhaltene Differentialgleichung für σ_{OH} wäre dann immer noch so verwickelt, dass eine einfache Lösung nicht möglich erscheint. Selbst aber, wenn sie gelöst wäre, hätte man ein völlig unübersichtliches Resultat zu erwarten, das zur Bestimmung der Koeffizienten aus dem Experiment sehr ungeeignet wäre.

Wir benutzen folgendes, zwar nicht völlig strenges, aber um so zweckmässigeres Verfahren. Entsprechend der Fig. 1 zerlegen wir das ganze Gebiet zwischen $E = E_0$ und $E = 0$ in drei Teile, für die gelten soll:

$$\text{I. } \sigma_{OH} \gg \sigma_H \ll 1 \qquad \text{II. } \begin{cases} \sigma_{OH} \ll 1 \\ \sigma_H \ll 1 \end{cases} \qquad \text{III. } \sigma_H \gg \sigma_{OH} \ll 1. \tag{34}$$

Diese Teillösungen werden dann nachträglich zusammengesetzt, was deshalb möglich ist, weil sich die Teilgebiete überdecken.

Teilgebiet I. $\sigma_{OH} \gg \sigma_H \ll 1$.

(33) und (17) werden hier:

$$n' \frac{d\sigma_{OH}}{dt} = k_1 p_{O_2} - (k_1 p_{O_2} + k_2)\sigma_{OH} - x - \frac{i_{OH}}{4 F q} \tag{35a}$$

$$2 n' \frac{d\sigma_H}{dt} = k_3 p_{H_2} - k_3 p_{H_2} \sigma_{OH} - 2 x + \frac{i_H}{2 F q} \tag{35b}$$

$$\frac{\sigma_{OH} \sigma_H^2}{(1 - \sigma_{OH})^3} = G. \tag{35c}$$

Da in diesem Gebiet die σ_{OH} massgebend sind, eliminieren wir σ_H. Es ist

$$\sigma_H = \sqrt{G}\,\frac{(1-\sigma_{OH})^{3/2}}{\sigma_{OH}^{1/2}}$$

und
$$\frac{d\sigma_H}{dt} = -\frac{1}{2}\sqrt{G}\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}+2\right)\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}-1\right)^{1/2}\cdot\frac{d\sigma_{OH}}{dt}. \tag{36}$$

Subtrahieren wir die mit 2 erweiterte Gleichung (35a) von (35b) und substituieren (36), so folgt, wenn wir $i_{OH}+i_H=i$ beachten:

$$\left.\begin{aligned} -2n'\left[1+\frac{1}{2}\sqrt{G}\cdot\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}+2\right)\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}-1\right)^{1/2}\right]\frac{d\sigma_{OH}}{dt} \\ = \left(k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} + \frac{i}{2Fq}\right) - (k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} - 2k_2)\sigma_{OH} \\ = L - M\sigma_{OH}, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

wo die Konstanten L und M eingeführt werden. Die Grösse i ist dann positiv zu nehmen, wenn die Elektrode Kathode ist.

Die Integration des geordneten Ausdrucks:

$$\frac{1}{2n'}\int dt = -\int\frac{d\sigma_{OH}}{L-M\sigma_{OH}} - \frac{1}{2}\sqrt{G}\int\frac{\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}+2\right)\left(\frac{1}{\sigma_{OH}}-1\right)^{1/2}}{L-M\sigma_{OH}}\,d\sigma_{OH},$$

liefert:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2n'}\int dt = \frac{1}{M}\ln\left(1-\frac{M}{L}\sigma_{OH}\right) + \frac{\sqrt{G}}{L}\sqrt{\frac{1-\sigma_{OH}}{\sigma_{OH}}} \\ -\sqrt{G}\left[\frac{2}{M}\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{\sigma_{OH}}{1-\sigma_{OH}}} - \left(\frac{1}{L}+\frac{2}{M}\right)\sqrt{\frac{L-M}{L}}\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{\sigma_{OH}}{1-\sigma_{OH}}\cdot\frac{L-M}{L}}\right] \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Die Grenzen werden erst später eingesetzt.

Teilgebiet II. $\sigma_{OH} \ll 1$, $\sigma_H \ll 1$.

Die Gleichungen (33) und (17) lauten hier:

$$n'\frac{d\sigma_{OH}}{dt} = k_1 p_{O_2} - x - \frac{i_{OH}}{4Fq} \tag{39a}$$

$$2n'\frac{d\sigma_H}{dt} = k_3 p_{H_2} - 2x + \frac{i_H}{2Fq} \tag{39b}$$

$$\sigma_{OH}\cdot\sigma_H^2 = G. \tag{39c}$$

In diesem Gebiet sind σ_{OH} und σ_H gleichberechtigt; wir erhalten also zwei Formen. Hier ist

$$\frac{d\sigma_H}{dt} = -\frac{1}{2}\sqrt{G}\cdot\frac{1}{\sigma_{OH}^{3/2}}. \tag{40}$$

Die gleiche Behandlung wie oben führt zu:

$$\frac{1}{2n'}\int dt = -\frac{1}{L}\int d\sigma_{OH} - \frac{\sqrt{G}}{2L}\int\frac{d\sigma_{OH}}{\sigma_{OH}^{3/2}} = -\frac{\sigma_{OH}}{L} + \frac{\sqrt{G}}{L\sigma_{OH}^{1/2}} \tag{41a}$$

oder auch, wenn wir (39c) einführen,

$$\frac{1}{2n'}\int dt = -\frac{G}{L\sigma_H^2} + \frac{\sigma_H}{L}. \tag{41b}$$

Beide Formen lassen sich symmetrisch schreiben: $-\frac{1}{L}(\sigma_{OH}-\sigma_H)$.

Teilgebiet III. $\sigma_H \gg \sigma_{OH} \ll 1$.

$$n'\frac{d\sigma_{OH}}{dt} = k_1 p_{O_2} - k_1 p_{O_2}\sigma_H - x - \frac{i_{OH}}{4Fq} \tag{42a}$$

$$2n'\frac{d\sigma_H}{dt} = k_3 p_{H_2} - (k_3 p_{H_2} + k_4)\sigma_H - 2x + \frac{i_H}{2Fq} \tag{42b}$$

$$\frac{\sigma_{OH}\sigma_H^2}{(1-\sigma_H)^3} = G. \tag{42c}$$

Da hier σ_H massgebend ist, eliminieren wir σ_{OH}. Es wird:

$$\sigma_{OH} = G\frac{(1-\sigma_H)^3}{\sigma_H^2}$$

und

$$\frac{d\sigma_{OH}}{dt} = -G\left(\frac{2}{\sigma_H}+1\right)\left(\frac{1}{\sigma_H}-1\right)^2\cdot\frac{d\sigma_H}{dt}. \tag{43}$$

Vereinigung von (42) und (43) führt zu:

$$\left.\begin{aligned} &2n'\left[1+G\left(\frac{2}{\sigma_H}+1\right)\left(\frac{1}{\sigma_H}-1\right)^2\right]\frac{d\sigma_H}{dt} \\ &= \left(k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} + \frac{i}{2Fq}\right) - (k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} + k_4)\sigma_H \\ &= L - N\sigma_H, \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

wo die Konstante N eingeführt wurde.

Oder:
$$\frac{1}{2n'}\int dt = +\int\frac{d\sigma_H}{L-N\sigma_H} + G\int\frac{\left(\frac{2}{\sigma_H}+1\right)\left(\frac{1}{\sigma_H}-1\right)^2}{L-N\sigma_H}d\sigma_H.$$

Die Integration liefert:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2n'}\int dt = &-\frac{1}{N}\ln\left(1-\frac{N}{L}\sigma_H\right) - \frac{G}{L\sigma_H^2} \\ &-\frac{G}{L}\left[\left(\frac{2N}{L}-3\right)\frac{1}{\sigma_H} - \frac{N}{L}\left(\frac{2N}{L}-3\right)\ln\sigma_H\right. \\ &\left.+\left(\frac{2N^2}{L^2}-\frac{3N}{L}+\frac{L}{N}\right)\ln\left(1-\frac{N}{L}\sigma_H\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Damit sind die drei Teillösungen gefunden, die wir nun zusammensetzen wollen.

Vergleicht man (38) mit (41a), so geht offenbar für kleine σ_{OH} das erste und zweite Glied von (38) in das erste und zweite von (41a) über. Das dritte Glied in (38) ist in (41a) verschwunden; aber auch in (38) spielt es neben den anderen niemals eine Rolle, denn auch für $\sigma_{OH} \sim 1$ wird der arc tg ∞ nur $\frac{\pi}{2}$, während die Grössen L, M und $\sqrt{G}$ als von ähnlicher Grössenordnung, und zwar $\ll 1$ zu betrachten sind. Wir dürfen es also praktisch unterdrücken.

Vergleicht man andererseits (45) mit (41b), so geht für kleine σ_H das erste und zweite Glied von (45) in das zweite und erste von (41b) über. Das dritte Glied von (45) ist in (41b) verschwunden; aber auch für $\sigma_H \sim 1$ ist es bedeutungslos, da es neben dem ersten Glied von (45) wegen $G \ll 1$ zu vernachlässigen ist.

Wir erhalten also eine hinreichende Lösung unserer Gleichungen (33), wenn wir setzen:

$$\frac{1}{2n'}\int dt = \frac{1}{M}\ln\left(1 - \frac{M}{L}\sigma_{OH}\right) - \frac{1}{N}\ln\left(1 - \frac{N}{L}\sigma_H\right). \tag{46}$$

Führen wir hier die Grenzen 0 und t ein, so liefert für $t=0$ und anodische Vorbehandlung nur das erste Glied einen Beitrag ($\sigma_{OH} \cong 1$), während das zweite (wegen $\sigma_H \cong 0$) verschwindet. Das endgültige Resultat lautet:

$$\frac{t}{2n'} = \left[-\frac{1}{M}\ln\left(1 - \frac{M}{L}\right)\right] + \frac{1}{M}\ln\left(1 - \frac{M}{L}\sigma_{OH}\right) - \frac{1}{N}\ln\left(1 - \frac{N}{L}\sigma_H\right), \tag{47}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} L &= k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} + \frac{i}{2Fq} \\ M &= k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} - 2k_2 \\ N &= k_3 p_{H_2} - 2k_1 p_{O_2} + k_4 \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

(Kathodenstrom i = positiv), und

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{OH} &= \frac{\chi}{1+\psi+\chi}; & \sigma_H &= \frac{\psi}{1+\psi+\chi} \\ \chi &= e^{\frac{E-E'}{\beta}}; & \psi &= e^{\frac{E''-E}{2\beta}} \\ \frac{k_2}{k_1} &= e^{-\frac{E_0-E'}{\beta}}; & \frac{k_4}{k_3} &= e^{-\frac{E''}{2\beta}} \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Diskussion des Ergebnisses für nichtstationäre Vorgänge.

Da wir von vornherein über die Grössen k nichts wissen, andererseits aber die Bedingungen i, p_{H_2} und p_{O_2} beliebig variieren können, sind uns die Grössen L, M und N vorerst unbekannt, sogar hinsichtlich ihres Vorzeichens. Dadurch wird eine Interpretation der experimentellen Kurven stark erschwert. Es ist deshalb vorteilhaft, die charakteristische Funktion zuerst einmal allgemein zu untersuchen. Wir betrachten den Ausdruck:

$$-\frac{1}{N}\ln\left(1-\frac{N}{L}\sigma_H\right)$$

in (46) als Funktion von $E''-E$, indem wir $L=1$ setzen und $\frac{N}{L}$ verschiedene negative und positive Werte erteilen. In Fig. 4 ist diese

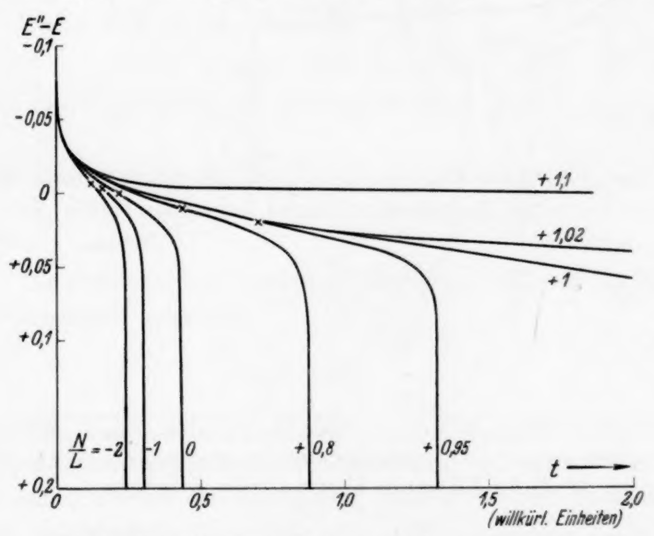


Fig. 4. Funktionswerte bei verschiedenen Parametern.

Funktion für die Werte $\frac{N}{L}=-2, -1, 0, +0{\cdot}8, +0{\cdot}95, +1{\cdot}00, +1{\cdot}02$ $+1{\cdot}10$ eingetragen. Es ergibt sich, dass im Bereich $-\infty<\frac{N}{L}<+1$ ein Wendepunkt besteht, im Bereich $+1<\frac{N}{L}<+\infty$ dagegen nicht. Damit ist das Verhalten der Elektrode im Abschn. III gekennzeichnet. Fast dieselben Kurven können wir auch für den Ausdruck

$$+\frac{1}{M}\ln\left(1-\frac{M}{L}\sigma_{OH}\right)$$

in (46) verwenden, wenn wir sie uns in der Ebene um 180° gedreht denken. Dies beruht darauf, dass einmal + und − vertauscht wird (Umklappen um die $E''-E$-Achse), und zweitens σ_{OH} im wesentlichen invers zu σ_H ist (Umklappen um die t-Achse). Die Konstante in (47) bedeutet eine Verschiebung auf der t-Achse. Aus der Fülle der Mannigfaltigkeiten erhalten wir somit für einen bestimmten Fall etwa das Bild der Fig. 5a, das wir einer experimentell gefundenen Kurve 5b angepasst haben. In beiden Abschn. I und III bemerken wir mehr

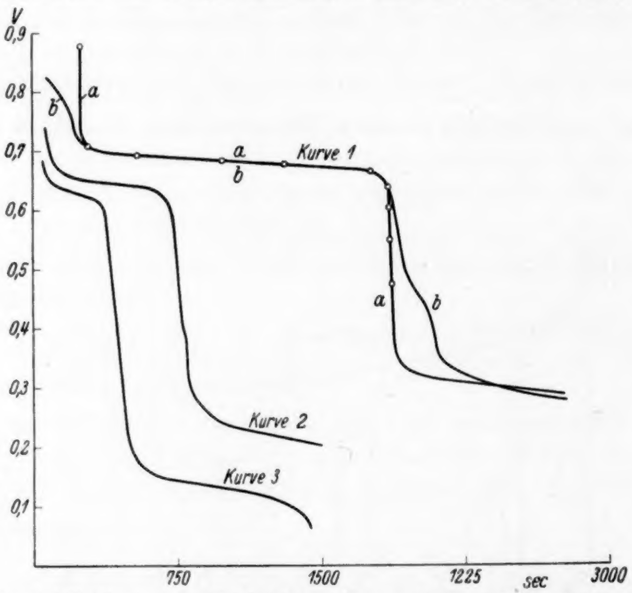


Fig. 5. Potential-Zeitkurve der Entladung einer anodisch vorbehandelten Elektrode in H_2 bei Stromfluss i_1 bzw. i_2 oder i_3 (a theor.).

oder weniger horizontale Äste, die, wie man leicht sieht, dadurch hervorgerufen werden, dass σ_{OH} bzw. σ_H in einem engen E-Bereich von ~ 1 auf ~ 0, bzw. von ~ 0 auf ~ 1 springt, wie wir es in Fig. 1 kennen lernten. Es liegt nahe, die Stellen E' und E'' zu diesen Wendepunkten in Beziehung zu setzen.

Für Abschn. I bzw. III erhält man aus (47) durch Nullsetzung von $\frac{d^2 t}{dE^2}$ für die Wendepunkte E'_W bzw. E''_W:

$$e^{\frac{E'_W - E'}{\beta}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{M}{L}}} \quad \text{bzw.} \quad e^{\frac{E'' - E''_W}{2\beta}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{N}{L}}}. \tag{50}$$

Für $\frac{M}{L}=0$ bzw. $\frac{N}{L}=0$ wird $E'=E'_W$ bzw. $E''=E''_W$. Aber auch in Gebieten für $\frac{M}{L}$, bzw. $\frac{N}{L}$ von -7 bis $+0{\cdot}95$ liegen die Differenzen $|E'-E'_W|$ bzw. $|E''-E''_W|$ unterhalb 0·01 Volt, so dass in diesen Fällen ohne allzu grossen Fehler die E' bzw. E'' den zugehörigen Wendepunkten gleichgesetzt werden können. Dadurch werden wir in die Lage versetzt, E' und E'' angenähert aus letzteren ablesen zu können. Auf diese Weise wurden die E' und E'' der Fig. 1 erhalten. Nach Gleichung (49) sind damit die Gleichgewichtskonstanten $\frac{k_2}{k_1}$ und $\frac{k_4}{k_3}$ ermittelt, die sich auf die Reaktionen O_2—Oxyd und H_2—Hydrid beziehen.

Es ergibt sich zuerst allgemein:

$$k_2 \ll k_1 \quad \text{und} \quad k_4 \ll k_3. \tag{51}$$

Mit (16) folgt daraus die Gleichgewichtskonstante G (Oxyd—Hydrid).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 usw. ist wesentlich schwieriger. Sie kann grundsätzlich auf zwei Weisen geschehen:

A. Die Existenz der Wendepunkte E'_W und E''_W war nach oben an die Bedingungen geknüpft:

$$\frac{M}{L}<1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{N}{L}<1. \tag{52}$$

Da nun L vom Strom i abhängt, kann man durch Variation von i diejenigen Entladungsgrenzkurven ermitteln, bei denen Wendepunkte gerade verschwinden oder erscheinen. Hierzu hat man die Gleichungen (48) zu untersuchen.

In Sauerstoff gilt (mit $p_{O_2}=1$ und $\frac{i}{2Fq}=J$):

$$\left.\begin{aligned} L &= -2k_1+J \\ M &= -2k_1-2k_2<0 \\ N &= -2k_1+k_4 \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Die Bedingung $\frac{M}{L}<1$ ist erfüllt für die Gebiete:

$$-\infty<J<-2k_2 \quad \text{und} \quad 2k_1<J<+\infty,$$

von denen jedoch nur das zweite für eine Reduktion (fallendes E) in Betracht kommt, während das erste einer Oxydation entspricht.

Die Bedingung $\frac{N}{L} < 1$ ist erfüllt für die Gebiete:

$$-\infty < J < k_4 \quad \text{und} \quad 2k_1 < J < +\infty, \quad \text{wenn } 2k_1 > k_4$$

oder

$$-\infty < J < 2k_1 \quad \text{und} \quad k_4 < J < +\infty, \quad \text{wenn } k_4 > 2k.$$

Die Versuche haben ergeben, dass letzteres zutrifft. Wie oben, kommt auch wieder nur das zweite Teilgebiet für Reduktion in Betracht.

Dieselben Betrachtungen lassen sich auch für Versuche in Wasserstoff ausführen, wo gilt:

$$\left.\begin{aligned} L &= k_3 + J \\ M &= k_3 - 2k_2 > 0 \\ N &= k_3 + k_4 > 0 \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Diese Ergebnisse lassen sich durch folgendes Schema darstellen:

$$(J \rightarrow) -2k_2 < 0 < 2k_2 < 2k_1 < k_4 < k_3$$

Gebiet (unterstrichen)	Wendepunkt		Gas
von $2k_2$ an (———)	E'_W	existiert	in O_2
von k_4 an (———)	E''_W	„	in O_2
von $-2k_2$ an (———)	E'_W	„	in H_2.
von k_4 an (———)	E''_W	„	in H_2.

Fällt J in eines der in der ersten Zeile angegebenen Gebiete, so existieren Wendepunkte, wenn sie unterstrichen sind. Also beispielsweise, wenn $k_4 < J < k_3$, existiert E'_W und E''_W. Hierbei ist zu beachten, dass J den Grenzstrom nicht erreichen darf. Der dritte (inverse) Wendepunkt, der zwischen den Gebieten I und III liegt und den Neutralitätspunkt darstellt, ist hier nicht verwendet worden.

B. Eine zweite Methode zur Bestimmung der k bestände in folgendem. Die Zeit t_{I} von Null bis zum Neutralitätspunkt, die aus dem Versuch abzulesen ist, wird nach (47)

$$t_{\mathrm{I}} = -\frac{2n'}{M} \ln\left(1 - \frac{M}{L}\right). \tag{55}$$

Weiter ist im Gebiet I [mit (49)]:

$$\frac{d\sigma_{OH}}{dt} = \frac{d\sigma_{OH}}{dE} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{d\sigma_{OH}}{d\chi} \cdot \frac{d\chi}{dE} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{\beta}\, \sigma_{OH}(1 - \sigma_{OH}). \tag{56}$$

Am Wendepunkt $E'_W \sim E'$ ist $\sigma_{OH} \sim \frac{1}{2}$, also

$$\left(\frac{d\sigma_{OH}}{dt}\right)' = \left(\frac{dE}{dt}\right)' \cdot \frac{1}{4\beta}.$$

Andererseits gilt nach (37) für dieselbe Stelle E' mit $\sigma_{OH} \sim \frac{1}{2}$:

$$\left(\frac{d\sigma_{OH}}{dt}\right)' = -\frac{1}{2n'} \cdot \left(\frac{L - M/2}{1 + 2\sqrt{G}}\right),$$

worin das Glied $2\sqrt{G}$ zu vernachlässigen ist. Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)' \frac{1}{4\beta} = -\frac{M}{2n'} \left(\frac{L}{M} - \frac{1}{2}\right),$$

und mit (55):

$$\frac{1}{4\beta \operatorname{Mod}} \left(\frac{dE}{dt}\right)' \cdot t_1 = \left(\frac{L}{M} - \frac{1}{2}\right) \cdot \lg\left(1 - \frac{M}{L}\right). \tag{57}$$

Da nun $\left(\frac{dE}{dt}\right)' \sim$ gleich der Wendetangente ist und dem Versuch entnommen werden kann, ist die linke Seite bekannt. Durch ein (graphisches) Interpolationsverfahren lässt sich somit $\frac{M}{L}$ ermitteln. Da nach (48) $L - M = J + 2k_4 \sim J$ ebenfalls bekannt ist, hat man L und M einzeln, woraus dann auch n' aus (55) folgt.

Ein analoges Verfahren wäre auf $\frac{N}{L}$ anzuwenden. Hier scheitert die Anwendung in der Praxis aber daran, dass sich offenbar noch gewisse Erscheinungen, vielleicht Gasdiffusion im Inneren der Elektrode, überlagern. Da andererseits obiges Rechenverfahren eine sehr genaue Ermittlung der einzelnen Grössen voraussetzt, ist es nicht verwunderlich, wenn die so erhaltenen Werte wegen Überspitzung der Anforderungen keine Bedeutung mehr haben. Wir wollen uns also darauf beschränken, unsere experimentellen Ergebnisse nur in qualitativer Form auszudeuten.

Experimentell wurde die Existenz der Wendepunkte E' und E'' sichergestellt. Die Kurven unterscheiden sich von denen der Theorie hauptsächlich dadurch, dass erstens die vertikalen Äste weniger steil verlaufen und zweitens die horizontalen Äste länger sind, als der Annahme einer einmolekularen Beladungsschicht entspricht. Da nun die Versuche sämtlich so durchgeführt wurden, dass die anfängliche Polarisation durch einen relativ hohen Strom aufgezwungen wurde, liegt die Annahme nahe, dass sich entweder mehrere Oxydschichten (die Rechnung ergibt 15) ausgebildet haben, oder ein gewisser Überschuss von O_2 unter hohem Polarisationsdruck in die Elektrode hineingepresst wurde. Damit sind aber die Bedingungen der Theorie nicht erfüllt und beide

Abweichungen werden verständlich. Vermeiden liesse sich diese Komplikation dadurch, dass man die Polarisation stromlos, d. h. nur durch Gasbeladung vornähme. Orientierende Versuche dieser Art ergeben eine starke zeitliche Verkürzung des Abfalls, wie zu erwarten. Infolgedessen war die Aufnahme der Abfallkurven mit den zur Verfügung stehenden Instrumenten wegen ihrer Trägheit praktisch nicht mehr möglich. Voraussichtlich ist ein Einfadenelektrometer hierzu geeigneter. Die Abhängigkeit von der Stromstärke zeigt sich qualitativ der Fig. 4 entsprechend, insofern wir mit steigendem i eine Kurve erreichten, bei der $\frac{N}{L} = +1$ unterschritten wurde und damit der Wendepunkt E'' auftrat, der bei kleineren i fehlte. In solchen Fällen liess sich die Grösse G [der Gleichung (17)], d. h. die Gleichgewichtskonstante der OH- und H-Belegung, auf etwa 10^{-26} abschätzen. Eine Angabe über die k-Werte muss vorläufig unterbleiben, da diese sehr empfindlich sind. Überdies ist es nach dem früheren sehr wohl möglich, dass sie sich im Versuch selber ändern können. Diese Änderung ist zwar nicht so gross, dass die aus unserer Theorie gefolgerte Grundform der Entladungskurve verloren geht, aber kann vielleicht eine Berechnung der k illusorisch machen.

Sieht man von diesen erklärlichen Abweichungen ab, so scheint die zugrunde gelegte Auffassung das sonst fast unverständliche Verhalten nichtstationärer Elektrodenvorgänge ebenso zu erklären, wie vorher die Erscheinungen am stationären System.

Wir sprechen der Notgemeinschaft der Wissenschaft für ihre dem einen von uns gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Laboratoriums d. Universität.

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. VII.

Über die Einwirkung von Ozon auf aktivierte Kohle.

Von

B. Bruns und W. Pyschow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 31.)

Es werden Versuche über die Einwirkung von Ozon auf aktivierte Kohle unter verschiedenen Bedingungen beschrieben und aus dem Adsorptionsvermögen der Kohle Schlüsse über den Zustand ihrer Oberfläche gezogen.

Die früheren Arbeiten dieser Serie bezogen sich auf die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserstoff auf das Adsorptionsvermögen der Kohle[1]). In der letzten Zeit wurden diese Versuche auch auf einige andere Gase ausgedehnt. In der vorliegenden Arbeit sollen die Resultate, welche sich auf Ozon beziehen, wiedergegeben werden.

Die Bestimmungen des elektrochemischen Potentials von Ozon sind sowohl an glatten wie auch an platinierten Platinelektroden ausgeführt worden. Auf platinierten Elektroden stellt sich ein niedrigeres Potential als an glatten ein, wohl infolge des Ozonzerfalls in Gegenwart von feinverteiltem Platin. Der Maximalwert des Potentials von Ozon an glattem Platin in 2 norm. Schwefelsäure gegen eine normale Wasserstoffelektrode ist 1·69 Volt, während das Potential von Sauerstoff unter gleichen Bedingungen etwa 1·1 Volt beträgt. Es liegt Veranlassung vor anzunehmen, dass das umkehrbare Potential von Ozon noch höher liegt[2]).

A priori könnte man also erwarten, dass Ozon, welches der Kohle ein positiveres Potential als Sauerstoff erteilt, auch die Adsorptionsfähigkeit derselben Anionen gegenüber begünstigen wird.

Experimenteller Teil.

Das Ozon wurde aus reinem Sauerstoff durch Einwirkung stiller Entladung hergestellt. Die Konzentration des Ozons wurde aus der Menge Jod, die aus einer neutralen Jodkaliumlösung freigemacht

---

[1]) A. Frumkin, Koll. Z. 51, 123. 1930. R. Burstein, A. Frumkin, O. Zarubina, Z. physikal. Ch. (A) 155, 41. 1931. B. Bruns und A. Pilojan, Z. physikal. Ch. (A) 155, 77. 1931. [2]) Luther und Jnglis, Z. physikal. Ch. 43, 203. 1903. Oberer, Dissert. Zürich 1913.

wird, ermittelt und lag zwischen 3·5 bis 4%. Der ozonierte Sauerstoff wurde in das Adsorptionsgefäss geleitet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Kohle und Elektrolytlösung einstellte, was etwa 3 bis 4 Stunden erforderte. Zum Vergleich bestimmten wir auch die Adsorption durch dieselbe Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre. Bei diesen Versuchen kam Schwefelsäure zur Verwendung, welche in wässerigen Lösungen durch Ozon nicht angegriffen wird. In Tabelle 1 sind die adsorbierten Mengen in Gegenwart von O_3 und O_2 bei verschiedenen Säurekonzentrationen angegeben. Diese Versuche wurden mit platinierter sowie nichtplatinierter Kohle ausgeführt.

Da die ganze Untersuchung nicht mit einer Portion Kohle ausgeführt wurde, so sollen die einzelnen Portionen durch *A*, *B C* usw. bezeichnet werden.

Tabelle 1 (Kohle „*A*“).

Nicht platinierte Kohle		Platinierte Kohle (0·5% *Pt*)	
Endkonzentration von H_2SO_4 in Grammäquiv. pro Liter	Adsorbierte Menge H_2SO_4 in Milliäquiv. pro Gramm Kohle	Endkonzentration von H_2SO_4 in Grammäquiv. pro Liter	Adsorbierte Menge H_2SO_4 in Milliäquiv. pro Gramm Kohle
In Gegenwart von O_2.			
0·0035	0·150	0·0015	0·288
0·0345	0·358	0·0318	0·469
0·0580	0·374	0·0472	0·589
0·445	0·605	0·419	0·869
0·874	0·813	0·829	1·06
In Gegenwart von O_3.			
0·0011	0·304	0·0011	0·304
0·0275	0·636	0·0154	0·563
0·0370	0·672	0·0390	0·753
0·400	1·06	0·400	1·06
0·835	1·20	0·835	1·20

Aus Tabelle 1 folgt, wie es auch zu erwarten war, dass Ozon der Kohle ein grösseres Adsorptionsvermögen als Sauerstoff erteilt. Es ist interessant, dass Platin, welches das Adsorptionsvermögen der Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre immer erhöht[1]), keinen Einfluss auf die Adsorption in Gegenwart von Ozon hat. Daraus folgt, dass Platin das Potential von Ozon an der Kohlenoberfläche nicht erhöht.

Unter den beschriebenen Bedingungen werden $Na^{\cdot}$-Ionen aus einer $NaOH$-Lösung entweder gar nicht oder nur sehr wenig adsorbiert.

[1]) B. Bruns und A. Frumkin, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 141. 1929.

In dieser Beziehung erhält man ganz andere Resultate, wenn man trockene Kohle mit Ozon behandelt. Trockene Kohle, wie es bereits SCHÖNBEIN[1]) konstatiert hat, nimmt Ozon auf und entwickelt hierbei Kohlensäure gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen. Die Versuche über die Sättigung von trockener Kohle mit Ozon wurden von uns mit der Absicht angestellt, eine Kohle zu erhalten, welche während eines gewissen Zeitintervalls ein erhöhtes Adsorptionsvermögen Anionen gegenüber besitzen sollte. Der Versuch bestätigte aber diese Erwartung nicht.

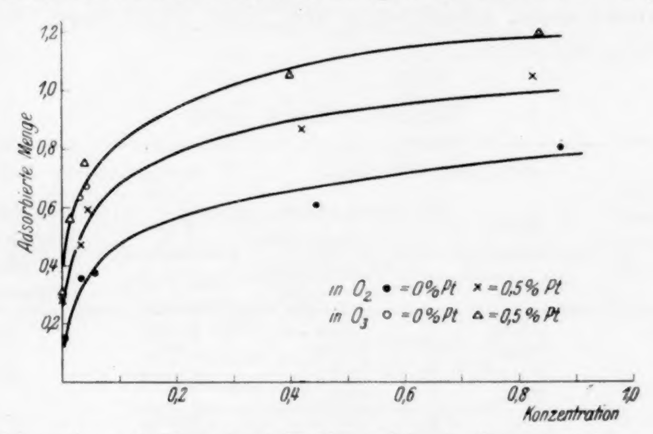


Fig. 1. Adsorption von Säure durch Kohle, welche in Gegenwart der wässerigen Lösung mit Ozon behandelt wurde.

Wir leiteten Ozon über trockene Kohle während $4^1/_2$ Stunden und bestimmten danach ihr Adsorptionsvermögen. Es ergab sich, dass die Kohle nach dieser Behandlung die Fähigkeit Säure aus verdünnten Säurelösungen zu adsorbieren verloren hatte, dagegen jetzt Alkali in reichlichen Mengen aufnahm.

Dieses unerwartete Ergebnis zeigte, dass Ozon durch die Kohlenoberfläche unter Bildung saurer Oxyde gebunden wird. Diese Oxyde sind wahrscheinlich denen, die sich nach KRUYT und DE KADT[2]) beim Erhitzen von Kohle in Gegenwart von Sauerstoff auf 300° bis 400° bilden, analog.

Es wurde nun der Einfluss der Dauer der Behandlung von trockener Kohle mit Ozon auf das Adsorptionsvermögen letzterer

[1]) Zitiert nach ABEGG und AUERBACH, Handbuch d. anorg. Ch. 1907.
[2]) KRUYT und DE KADT, Koll. Z. **47**, 44. 1929. Kollch. Beih. **32**, 250. 1931. DE KADT, Dissert. Utrecht 1929.

Säuren und Alkali gegenüber untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt und auf Fig. 2 in Kurvenform wiedergegeben. Aus Fig. 2 ist es ersichtlich, dass nach $4^1/_2$stündiger Behandlung mit Ozon die Kohle so stark mit Oberflächenoxyden bedeckt wird, dass sie keine Säure mehr adsorbiert. Man sieht auch, dass schon die ersten aufgenommenen Ozonmengen der Kohle die Fähigkeit, Alkali zu adsorbieren, erteilen.

In allen Versuchen der Tabelle 2 wurden 0·5 g Kohle pro 10 cm³ einer 0·0499 norm. Alkalilösung bzw. einer 0·0485 norm. Schwefelsäurelösung genommen.

Tabelle 2 (Kohle „*B*").

Dauer der Behandlung mit Ozon in Minuten	Adsorption von $NaOH$		Adsorption von H_2SO_4	
	End-konzentration von $NaOH$	Aufgenommene $NaOH$-Menge in Milliäquiv. pro Gramm Kohle	End-konzentration von H_2SO_4	Aufgenommene H_2SO_4-Menge in Milliäquiv. pro Gramm Kohle
0	0·0499	0·000	0·0305	0·360
15	0·0450	0·070	0·0379	0·240
30	0·0398	0·174	0·0403	0·192
60	0·0376	0·218	—	—
80	—	—	0·0456	0·086
120	0·0283	0·404	0·0460	0·078
270	0·0160	0·650	0·0527	— 0·012

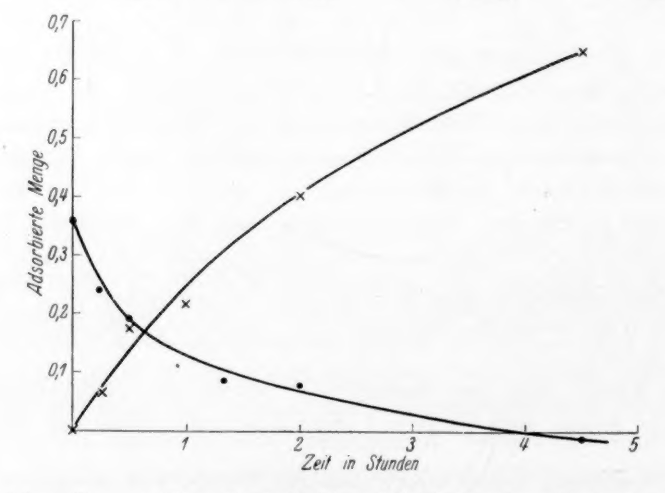


Fig. 2. Adsorption von Säure durch Kohle, welche im trocknen Zustande mit Ozon behandelt wurde, in ihrer Abhängigkeit von der Behandlungsdauer.

Bemerkenswert ist die Form der Adsorptionsisothermen von Säure und Alkali an einer mit Ozon vorbehandelten Kohle.

Tabelle 3 (Kohle „*B*“).
Die Kohle wurde 1½ Stunden mit Ozon behandelt.

Endkonzentration von $NaOH$ in Grammäquiv. pro Kilogramm Lösung	Adsorbierte Menge $NaOH$ in Milliäquiv. pro Gramm Kohle
0·0009	0·190
0·0113	0·375
0·0538	0·694
0·110	0·832
0·360	0·919
0·764	0·880

Tabelle 4 (Kohle „*B*“).
Die Kohle wurde 4½ Stunden mit Ozon behandelt.

Endkonzentration von H_2SO_4 in Grammäquiv. pro Kilogramm Lösung	Adsorbierte Menge H_2SO_4 in Milliäquiv. pro Gramm Kohle
0·0527	− 0·012
0·0994	− 0·015
0·201	+ 0·033
0·481	0·275
1·03	0·552

Fig. 3.
Adsorption von Säure und Alkali an Kohle, welche mit Ozon vorbehandelt wurde.

Die Adsorptionsisotherme der Säure ist der an wasserstoffgesättigter, d. h. negativ aufgeladener Kohle beobachteten ähnlich[1]).

Bei der Ausführung dieser Versuche machten wir die Beobachtung, dass bei der Behandlung von ozonierter Kohle mit heissem Wasser das Filtrat immer eine schwach saure Reaktion zeigt. Es ergab sich, dass ozonierte Kohle bei Siedehitze fortwährend neue Mengen saurer Verbindungen abspaltet. Um zu bestimmen, welcher Teil der Oberflächenoxyde abgespalten wird, wurde die ozonierte Kohle während 10 Stunden in einem Soxhletapparat mit Wasser extrahiert, bis die ablaufende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Der Extrakt war tiefbraun gefärbt, zeigte eine saure Reaktion und hinterliess beim Eindampfen einen festen Rückstand. Eine auf diese Weise behandelte Kohle nahm aus einer 0·02 norm. Natronlösung 1·22 Millimole $NaOH$ auf, vor der Extraktion dagegen unter den gleichen Bedingungen 2·38 Millimole. Es lassen sich folglich etwa 50 % der sauren Gruppen bei Siedehitze abspalten. Von alkalischen Lösungen werden kleine Mengen löslicher gefärbter Verbindungen aus der mit Ozon vorbehandelten Kohle auch in der Kälte ausgezogen.

Diese sauren Verbindungen erinnern an die Kohlensuboxyde, welche den Formeln C_4O_3, C_8O_3 usw. entsprechen und aus Kohlenoxyd durch Einwirkung von stiller Entladung erhalten werden[2]).

Schwer zu deuten ist die Tatsache, dass die Einwirkung von Ozon so verschieden verläuft, je nachdem die Kohle trocken ist oder sich unter Wasser befindet. Unter der Annahme, dass im letzten Falle die Gegenwart von gelösten Elektrolyten von grosser Bedeutung sein könnte, stellten wir Versuche an, in denen die Kohle zunächst in reinem Wasser mit Ozon behandelt wurde und danach Säure oder Alkali zugesetzt wurden. In einigen Versuchen wurde das Ozon vor der Elektrolytzugabe durch Luft ausgeblasen, in anderen wurde diese Operation unterlassen. Es zeigte sich aber, dass in reinem Wasser ganz wie in Elektrolytlösungen nur säureadsorbierende Oberflächen entstehen. Nach dem Ausblasen von Ozon kommt die Kohle auf ihr ursprüngliches Adsorptionsvermögen zurück und adsorbiert fast genau dieselbe Menge Säure wie vor der Behandlung mit Ozon. Leitet man dagegen Sauerstoff oder Wasserstoff über Kohle, welche in trockenem Zustand mit Ozon behandelt wurde, so ändern sich ihre Adsorptions-

[1]) R. Burstein, A. Frumkin und D. Lawrowskaja, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 421. 1930. [2]) P. G. Tait u. T. Andrews, Phil. Trans. **150**, 1. 1856. Berthelot, Bl. Soc. chim. (2) **26**, 101. 1876.

eigenschaften nicht. Ebenso verändert sich diese Kohle nicht bei längerem Aufbewahren an der Luft.

Aus diesen Versuchen folgt es, dass Ozon in seiner Wirkung auf Kohle, die sich unter Wasser befindet, von Sauerstoff nur dadurch unterscheidet, dass es der Kohle ein höheres Potential erteilt. Trockene Kohle bindet dagegen Ozon in Form von sauren Oxyden.

Man kann annehmen, dass die basischen Oxyde, die OH'-Ionen in die Lösung senden können, die erste labile Stufe der Bindung von Ozon durch Kohle darstellen. Die nächste stabilere Stufe entspricht der Bildung von sauren Oxyden. Da die basischen Oxyde nur in

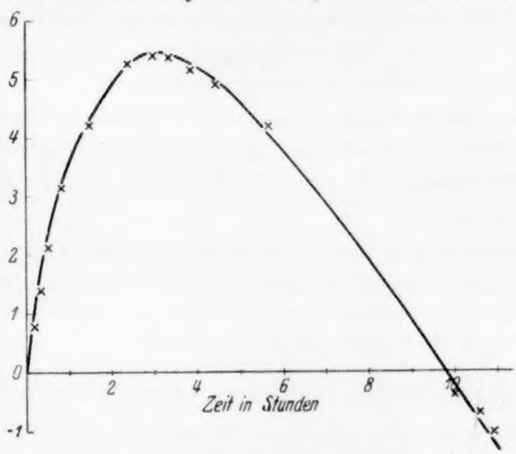


Fig. 4. Gewichtsveränderung in Prozent.

Gegenwart von Wasser nachgewiesen werden konnten, ist es wahrscheinlich, dass sie durch die Gegenwart von Wasser stabilisiert werden.

Es wurden schliesslich noch einige orientierende Versuche über die Veränderung des Gewichtes der Kohle während der Ozonbehandlung angestellt, wobei eine Quarzspirale nach McBain[1]) zur Verwendung kam. Durch eine breite Röhre, in der ein Glasschälchen mit Kohle mittels einer Quarzspirale aufgehängt war, wurde ununterbrochen ozonierter Sauerstoff durchgeleitet. Die Gewichtsveränderungen wurden aus der Verlängerung der Spirale, welche mittels eines horizontalen Mikroskops kontrolliert wurde, bestimmt. Auf Fig. 4 ist die Veränderung des Gewichtes der Kohle während der Behandlung mit Ozon angegeben. Es ist ersichtlich, dass letzteres zunächst

[1]) McBain, J. Am. chem. Soc. 48, 690. 1926.

bedeutend zunimmt, ein Maximum erreicht und dann zu fallen anfängt. Folglich beschränkt sich die Einwirkung des Ozons auf die Kohle nicht auf die Bildung von Oberflächenoxyden, sondern die Kohle wird nach längerer Zeit durch Ozon auch unter Bildung von flüchtigen Kohlenoxyden verbrannt. Auch in diesem Sinne ist die Wechselwirkung zwischen Ozon und Kohle derjenigen zwischen Sauerstoff und Kohle bei 300° bis 400° analog[1]).

Schlussfolgerungen.

1. Bei der Einwirkung von Ozon auf Kohle, die sich in Wasser oder in Elektrolytlösungen befindet, nimmt die Kohle ein positiveres Potential als in einer Sauerstoffatmosphäre an, was sich in einer Erhöhung der adsorbierten Säuremenge äussert.

2. Bei der Einwirkung von Ozon auf trockene Kohle entstehen auf ihrer Oberfläche saure Oxyde, und die Kohle erhält die Fähigkeit, Alkali zu adsorbieren, während die Säureadsorption schliesslich auf Null heruntergeht.

Wir benutzen diese Gelegenheit, Herrn Prof. A. Frumkin für die Anregung zu dieser Arbeit unseren besten Dank auszusprechen.

---

[1]) Wheeler, J. chem. Soc. London **115**, 895. 1919.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie. Labor. für physikalische Chemie.

Die Salzbildung von Dimethylaminoazobenzol mit Trichloressigsäure in indifferenten Medien und ihre Beeinflussung durch Zusätze.

Über die Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen. II.

Von

Arnold Weissberger und **Kurt Fasold.**

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 31.)

Das Gleichgewicht der Salzbildung von Dimethylaminoazobenzol mit Trichloressigsäure in benzolischer und chloroformiger Lösung und der Einfluss von Zusätzen auf dieses Gleichgewicht in Benzol wird mit Hilfe von Extinktionsmessungen untersucht. Die Zusätze ordnen sich nach ihrer Wirksamkeit im wesentlichen in der gleichen Reihenfolge wie bei der Diazoessigesterspaltung (I. Mitteilung dieser Reihe) und bei der Menthoninversion (III. Mitteilung dieser Reihe) an. Es entstehen Ammonium- und Oxoniumsalze, deren Bildungsbedingungen im indifferenten Medium unter Heranziehung von Molekulargewichtsbestimmungen diskutiert werden.

An den Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von Trichloressigsäure mit Diazoessigester[1]) und der Inversion von optisch aktivem Menthon durch Säure[2]) in Kohlenwasserstoffen wurde festgestellt, dass gewisse Zusätze schon in geringen Konzentrationen die Wirksamkeit der Säure stark herabsetzen. Obwohl diesen Einfluss auch Zusätze ausüben, die nach der klassischen Auffassung nicht als Basen gelten, wurde gefolgert, dass jene mit der Säure Verbindungen bilden und dass die Geschwindigkeit der Umsetzungen nur durch die Konzentration des nichtgebundenen Teiles der Säure bestimmt wird. Es wurde also angenommen, dass zwischen der Säure, den Zusätzen und den Verbindungen aus ihnen Gleichgewichte bestehen.

Gibt man zu einer Lösung, in der ein solches Gleichgewicht vorliegt, eine Base (B), so muss sich diese mit der Säure verbinden, deren aktive Masse verringern und das fragliche Gleichgewicht verschieben. Liegt andererseits in einer Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer Säure, einer Base (B) und ihrem additiv gebildeten Salz vor, so ist

[1]) A. Weissberger und J. Högen, Z. physikal. Ch. (A) 156, 321. 1931.
[2]) W. Wonneberger, Diss., Leipzig 1930. A. Weissberger, W. Wonneberger und A. Dörken, erscheint demnächst.

zu erwarten, dass letzteres durch Zusätze der angedeuteten Art mehr oder weniger zerlegt wird. Gelingt es nun, das Ausmass der Salzbildung mit der Base (B) ohne Zusätze und in ihrer Gegenwart zu bestimmen, so gewinnt man damit auch Angaben über die Verwandtschaft der Zusätze zur Säure und prüft obige Folgerung in einer von Reaktionsgeschwindigkeiten unabhängigen Weise.

Das war bei der Wichtigkeit der erwähnten Folgerung für die Kenntnis von Verbindungen zwischen Säuren und Stoffen, die in wässerigen Lösungen mit jenen nicht merklich reagieren, sehr erwünscht.

Da die Indicatoreigenschaft nach der chemischen Theorie der Indicatoren[1]) darauf beruht, dass diese bei der Salzbildung ihre Farbe ändern, musste es möglich sein, durch optische Analyse das Ausmass ihrer Salzbildung zu ermitteln.

Die optische Untersuchung der Lösungen von Indicatoren mit Säuren und Zusätzen

erschien deshalb zur Klärung jenes Problems geeignet.

In vielen Fällen, z. B. bei Phthaleinen und Aminoazoverbindungen, tritt bei der Salzbildung eine Umlagerung ein, und es ist deshalb auch ausgesprochen worden, dass Indicatoren solche Stoffe sind, die bei der Salzbildung ihre Farbe unter Umlagerung ändern. Das Beispiel der Oxyazoverbindungen zeigt aber[2]), dass diese nicht

---

[1]) A. Bernthsen, Ch. Ztg. **16**, 1956. 1892. P. Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 172, 2258. 1893. A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1090. 1906. **41**, 1171. 1908. **46**, 1541. 1913. **48**, 158. 1915. **50**, 1413. 1917. **52**, 509. 1919. Z. physikal. Ch. **72**, 362. 1910. P. W. Robertson, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4328. 1908. J. Stieglitz, J. Am. chem. Soc. **25**, 1112. 1903. A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken, Über Azoindicatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot. Berlin 1924. [2]) A. Burawoy, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 462. 1931, und zwar S. 479, 483. Der eine von uns (W.) stellte gemeinsam mit R. Haase fest, dass dem von K. H. Slotta und W. Franke (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 86. 1931) dargestellten Dimethylnaphtholorange, für dessen Überlassung wir den genannten Autoren bestens danken, nach seiner Reaktion mit Jodwasserstoffsäure (Abspaltung von zwei Methoxylgruppen), dem spektrographischen Befund und der konduktometrisch verfolgten Verseifung nicht die Formel

O' SO_3'

$^{+}[CH_3 \cdot N = N \cdot CH_3]^{+}$,

sondern die Konstitution

$CH_3O-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-SO_3CH_3$

notwendig ist, es sei denn, dass man eine Umordnung des Elektronengebäudes, die sich ohne Wanderung von Atomen vollzieht, schon Umlagerung nennen will.

Da gegen die genannte Theorie verschiedene Einwände erhoben worden sind, war zunächst — besonders im Hinblick auf den zu verwendenden Indicator Dimethylaminoazobenzol (Methylgelb), dessen Gebrauch sich nach A. WEISSBERGER[1]) empfahl — zu prüfen, ob jene der geplanten Untersuchung entgegenstehen.

Die azoide Base Dimethylaminoazobenzol (I) (gelb) lagert sich nach A. HANTZSCH wie *p*-Aminoazobenzolderivate überhaupt bei der Salzbildung in ein chinoides Salz (II) (rot) um.

$$\langle\quad\rangle - N{=}N - \langle\quad\rangle - NR_2 \qquad \text{(I)}$$

$$\left[\langle\quad\rangle - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}} - N{=}\langle\quad\rangle{=}NR_2\right]X. \qquad \text{(II)}$$

Die Frage, ob der Farbumschlag auf dieser Umlagerung beruht oder auf einem anderen Vorgang, ist für unsere Untersuchung, die nur davon abhängt, ob Salzbildung und Farbumschlag genügend eng verknüpft sind, nebensächlich. Wenn man aber, was wir für richtig halten, eine Umlagerung bei der Salzbildung annimmt[2]), sind die obigen Formulierungen mit den Tatsachen am besten in Einklang.

F. KEHRMANN[3]) dagegen schrieb den roten Salzen ebenfalls azoide Struktur zu und nahm an, dass sich die Säure an einen Azostickstoff anlagert. Dagegen spricht der Vergleich der Salze von *p*- und *m*-Aminoazobenzol[4]). Ein *m*-Aminoazobenzolsalz der von KEHRMANN angenommenen Konstitution (III)

zukommt. Damit fällt eine Stütze der Umschlagstheorie von SLOTTA und FRANKE, die nicht für richtig zu halten ist, auf die aber erst näher eingegangen werden soll, wenn auch das Verhalten der von diesen Autoren beschriebenen Monoalkylstoffe analytisch und spektrographisch geprüft wurde. Leider war es Herrn Dr. SLOTTA bisher nicht möglich, uns die Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Wie er uns mitteilt, wurden sie erneut gewonnen, allerdings sind sie schwerer salzfrei zu erhalten, als früher angegeben wurde.

[1]) A. WEISSBERGER, Habilitationsschrift, Leipzig 1928. [2]) Siehe dagegen E. BALY und R. HAMPSON, J. chem. Soc. London **1915**, I, 248. [3]) F. KEHRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 856. 1917. [4]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1762. 1930.

$$C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-NR_2 \cdot HX \qquad \text{(III)}$$

$$\left[C_6H_5-N{=}N-C_6H_4\text{—}NR_2H\right]X \qquad \text{(IV)}$$

müsste ähnlich dem Azobenzolsalz absorbieren, da die Aminogruppe in Metastellung äusserst geringe auxochrome Wirkung zeigt. Das Salz des *m*-Aminoazobenzols absorbiert aber ähnlich dem freien Azobenzol, d. h. die Säure lagert sich an die Aminogruppe an (IV) und hebt hierbei die auxochrome Wirkung dieser Gruppe, wie allgemein bei ihrer Salzbildung, auf. Umlagerung in ein Chinonderivat entsprechend (II), kann wegen der Nichtexistenz von *m*-Chinonen nicht erfolgen.

Aber auch die Salze des *p*-Aminoazobenzols und seiner Derivate, die merichinoide Systeme ausbilden können, existieren nach Untersuchungen von J. THIELE[1]) und A. HANTZSCH[2]) in festem Zustande und nach einer neueren Arbeit von A. HANTZSCH und A. BURAWOY[3]) ebenfalls in Lösungen, teilweise als nicht chinoide Ammoniumsalze (V), so dass Gleichgewichte von gelben und roten Salzen bestehen, von denen die ersteren azoid (V), die letzteren merichinoid (II) sind:

$$\left[C_6H_5-N{=}N-C_6H_4-NR_2H\right]X. \qquad \text{(V)}$$

Die Existenz derartiger Gleichgewichte, d. h. die Lockerung der Verknüpfung zwischen Salzbildung und Farbumschlag, kann die geplante Untersuchung offenbar schwer stören, wenn nicht unmöglich machen. Es ist aber zweckmässig auf diese Frage nicht hier, sondern bei der Besprechung der Grenzkurven auf S. 77 näher einzugehen.

WI. OSTWALD erklärte — im Gegensatz zu A. HANTZSCH, wie manchmal angenommen wird — den Farbumschlag von Indicatoren als Folge ihrer elektrolytischen Dissoziation in Ionen, die eine andere Absorption als die undissoziierten Moleküle besitzen. Da Salze in wässeriger Lösung praktisch vollständig dissoziiert sind, geht das Auftreten von Ionen eines Indicators mit seiner Salzbildung aber notwendigerweise parallel und deshalb messen sowohl elektrochemische Bestimmungen der Ionenkonzentrationen der Indicatoren als auch

---

[1]) J. THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3965. 1903. [2]) A. HANTZSCH und F. HILGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1171. 1908. [3]) A. HANTZSCH und A. BURAWOY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1769. 1930.

optische Ermittlungen des Umschlags den Grad der Salzbildung. Die Auffindung des Zusammenhangs zwischen Dissoziationsgrad und Indicatorumschlag durch Wi. Ostwald steht also zur chemischen Theorie der Indicatoren, wie schon J. Stieglitz[1]) und A. Thiel[2]) betonten, nicht in Widerspruch.

Ein grundsätzliches Bedenken hat J. M. Kolthoff[3]) gegen die Theorie von A. Hantzsch, da diese nicht einsehen lassen soll, warum die Wasserstoffionen den Umschlag eines Indicators beherrschen. Dieser Zusammenhang ergibt sich aber, wie das Folgende zeigt, ganz zwanglos:

Die wässerige Lösung einer Säure enthält nach der heute allgemein angenommenen Auffassung die Wasserstoffionen im wesentlichen nicht frei, sondern als Hydroxoniumionen. Vernachlässigen wir die weitere Hydratisierung und die Dehydratisierung zu Protonen, die nur eine geringe Wahrscheinlichkeit hat[4]), so ist die Dissoziation einer Säure durch das folgende Gleichgewicht darzustellen:

$$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-\ {}^{5)},$$

d. h. als eine Salzbildung unter elektrolytischer Dissoziation des Komplexes $[H_3O]X$, die in verdünnten Lösungen sicher vollständig ist. Das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation einer Säure ist also dasjenige einer Salzbildung. Eine ebensolche Salzbildung tritt aber mit jeder Base ein, die additiv mit der Säure Salze bildet und wenn ihre Salzbildung mit einem optischen Effekt verläuft, ist sie ein Indicator.

Elektrolytische Dissoziation einer Säure und der Umschlag eines Indicators durch sie werden also übereinstimmend von ihrer Tendenz zur Salzbildung beherrscht. Ist diese nicht für bestimmte Basen spezifisch, so wird die Wasserstoffionenkonzentration scheinbar den Um-

---

[1]) J. Stieglitz, J. Am. chem. Soc. **25**, 1112. 1903. [2]) A. Thiel, Z. anorg. Ch. **132**, 159. 1924. **135**, 1. 1924. [3]) J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren, S. 258. Berlin 1926. [4]) N. Bjerrum, Z. physikal. Ch. **126**, 127. 1927. [5]) Vgl. hierzu L. P. Hammett, J. Am. chem. Soc. **50**, 2666. 1928. H. Goldschmidt, Z. Elektrochem. **36**, 665. 1930. Z. physikal. Ch. **60**, 728. 1907. **81**, 129. 1913. **89**, 129. 1915. **91**, 46. 1916. **99**, 116. 1921. W. F. Kenrick Wynne-Jones, J. chem. Soc. London **1930**, 1064. J. N. Brönsted, Chem. Rev. **5**, 231. 1928. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2049. 1928. Rec. Trav. chim. **42**, 718. 1923. J. physical Chem. **30**, 777. 1926. E. J. Johnson und J. R. Partington, J. chem. Soc. London **1931**, I, 86. W. S. Millar, Z. physikal. Ch. **85**, 129. 1913. H. Braune, Z. physikal. Ch. **85**, 170. 1913. A. Weissberger, Z. physikal. Ch. **125**, 251. 1927. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta **13**. 870. 1930.

schlag der Indicatoren beherrschen, da die Bildung der Wasserstoffionen und der Indicatorionen in analogen Prozessen erfolgt.

Die Salzbildung der Säuren mit Wasser, Alkoholen usw. ist es auch, die in den genannten Lösungsmitteln die Bildung von Salzen mit anderen Basen mehr oder weniger verschleiert. Denn wenn die letzteren nicht besonders grosse Tendenz zur Salzbildung haben, liegen die Gleichgewichte natürlich weitgehend zugunsten der Verbindungen mit den Solventien, die in grossen Konzentrationen zugegen sind.

Will man die Salzbildung von Säuren mit Indicatoren untersuchen, um, wie in der vorliegenden Arbeit, mit ihrer Hilfe Verbindungen von relativ schwach basischen Stoffen mit Säuren nachzuweisen, so muss man deshalb „basische" Lösungsmittel vermeiden und indifferente Solventien, Kohlenwasserstoffe und Alkylhalogenide, verwenden. So haben Hantzsch und seine Mitarbeiter ihre Untersuchungen über die Stärke von Säuren mit Hilfe von Indicatoren zum Teil in Alkylhalogeniden ausgeführt.

Dabei wurden die Lösungen der Säuren mit einer bestimmten Menge der Indicatorbase versetzt und so lange mit dem Solvens verdünnt, bis sie die Farbe der säurefreien Indicatorlösung zeigten, oder es wurden die isolierten festen Salze der betreffenden Säuren und des Indicators aufgelöst und bis zu jener Grenze verdünnt[1]). Die ermittelten Verdünnungen ergaben, in Normalitäten umgerechnet, die Inaktivierungsgrenzen als Mass für die Stärke der Säuren.

Eine andere Arbeitsweise bestand darin, die zu untersuchende Säurelösung mit einer gewissen Menge Indicator zu versetzen und colorimetrisch diejenige Säurekonzentration in wässeriger Lösung zu bestimmen, die der gleichen Indicatormenge denselben Farbton verlieh. Diese Methode gestattet im Gegensatz zur ersteren eine Untersuchung bei beliebigen Verdünnungen. Sie wird aber dadurch beeinträchtigt, dass die Farbe eines Indicators und seiner Salze bzw. Ionen in wässeriger Lösung anders ist als in den organischen Solventien.

In ähnlicher Weise scheint Brönsted bei Messungen vorgegangen zu sein, in denen er die Stärke einer Reihe von Säuren in benzolischer Lösung ermittelte[2]).

Von A. Weissberger wurde zwar im Hinblick auf die erstere Methode gezeigt, dass zwischen Inaktivierungsgrenzen und Gleich-

---

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 612. 1925. W. Voigt, Diss., Leipzig 1927.
[2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2049. 1928, und zwar S. 2062.

gewichtskonstanten der Salzbildung von Säuren ein Zusammenhang besteht[1]), aber auch, dass eine Umrechnung von Inaktivierungsgrenzen auf Gleichgewichtskonstanten nicht viel ergeben kann, weil sie auf Annahmen über die bei der Inaktivierungsgrenze noch vorhandenen dem Auge nicht mehr wahrnehmbaren Salzmengen beruhen muss, die willkürlich sind. W.[2]) untersuchte deshalb die Möglichkeit, durch

colorimetrische Analyse

den Grad der Salzbildung von Indicatoren in indifferenten Lösungsmitteln direkt zu messen.

Das verwendete Instrument war ein doppeltes Duboscqsches Colorimeter[3]). Im einen Gesichtsfeld befand sich die zu analysierende Lösung. Im anderen Gesichtsfeld wurde die Lösung des freien Indicators mit einer Lösung von ihm kombiniert, die so stark angesäuert war, dass in ihr vollkommene Salzbildung angenommen werden konnte. Diese Anordnung gestattete, die Farbe der zu untersuchenden Lösung optisch zu mischen und so zu analysieren.

Wenn auch die Fehlergrenzen der colorimetrischen Methode so weit sind, dass sie strenge Schlüsse nicht gestatten konnte, so erlaubte sie im Gegensatz zu exakteren Messungen eine rasche Orientierung. Sie zeigte, dass die Salzbildung von Trichloressigsäure mit Methylgelb in Benzol und Chloroform (Hexan scheidet wegen der Unlöslichkeit des Methylgelbsalzes aus) zu Gleichgewichten führt und ergab die Konzentrationsbedingungen, unter denen diese zu ermitteln sind. Die genannten Gleichgewichte sollten deshalb in der vorliegenden Arbeit durch

spektralphotometrische Messungen

analysiert und mit der gleichen Methode die Einflüsse, die Zusätze auf jene ausüben, ermittelt werden.

Spektralphotometrische Untersuchungen an Indicatoren sind in den letzten Jahren von A. Thiel und seinen Mitarbeitern in wässerigen und alkoholischen Lösungen vorgenommen worden. Wie bei diesen, ist auch bei der Untersuchung von Gleichgewichten zwischen Methylgelb und Trichloressigsäure in indifferenten Medien die

---

[1]) Loc. cit., S. 14. H. Weisskopf, Diss., S. 14. Leipzig 1929. [2]) Loc. cit., S. 18. [3]) Loc. cit., S. 48.

Voraussetzung, d. h. derjenigen Absorptionskurven, die den Indicator in seiner reinen Basen- bzw. Salzform zeigen.

Es war anzunehmen, dass die erstere die Extinktionskurve des Methylgelbs in einem indifferenten Lösungsmittel selbst ist.

Die Extinktionen des Methylgelbs in Benzol und in Chloroform sind einander sehr ähnlich, in hexaniger Lösung tritt eine Farbaufhellung ein. Tabelle 1 und Fig. 1 zeigen die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten — log ε — der untersuchten Lösungen bei verschiedenen Wellenlängen[1]).

Tabelle 1. *p*-Dimethylaminoazobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln.

λ in mμ		593	571	553	536	521	507
Benzol	konz.[2])	0·01	0·01	0·01	0·001	0·001	0·001
	log ε	0·1581	0·5738	1·2244	1·9062	2·4344	2·8312
Chloroform .	konz.	0·01	0·01	0·01	0·01	0·0005	0·0005
	log ε	0·2241	0·6309	1·2532	1·9238	2·4573	2·9091
Hexan	konz.	—	—	0·01	0·001	0·001	0·001
	log ε	—	—	1·0427	1·6882	2·1729	2·5353

λ in mμ		495	484	473	464	455	436
Benzol	konz.	0·0001	0·0001	0·0001	0·0001	0·0001	0·0001
	log ε	3·1559	3·4469	3·6866	3·8960	4·0948	4·2951
Chloroform .	konz.	0·0005	0·0005	0·0005	—	0·0005	0·0005
	log ε	3·2471	3·5873	3·8319	—	4·1528	4·3182
Hexan	konz.	0·001	0·001	0·001	0·001	0·001	—
	log ε	2·8234	3·0137	3·1891	3·3412	3·4683	—

Bei colorimetrischen Untersuchungen fanden W. Voigt und A. Weissberger[3]), dass eine Lösung von Methylgelb in Chloroform eine um etwa $^1/_3$ geringere Farbintensität als eine gleichkonzentrierte Lösung in Benzol besitzt. Subjektive Betrachtung der Küvetten bestätigte diesen Befund. Da die Messungen aber zeigen, dass die Extinktionen der chloroformigen Lösungen in keinem Spektralbereich geringer als die gleichkonzentrierter benzolischer Lösungen sind, ist

[1]) Alle Messungen wurden bei 20·0 ± 0·2° ausgeführt (siehe S. 94). [2]) In Molaritäten. [3]) W. Voigt, Diss., S. 15. Leipzig 1927. Loc. cit., S. 27.

das zitierte Resultat subjektiver Untersuchungen sicher auf physiologische Verhältnisse zurückzuführen.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungen bei objektiver Messung beruhen keinesfalls auf der Anwesenheit von Indikatorsalz; denn sonst könnte die Extinktionskurve in Benzol bei $\lambda = 605$ mμ

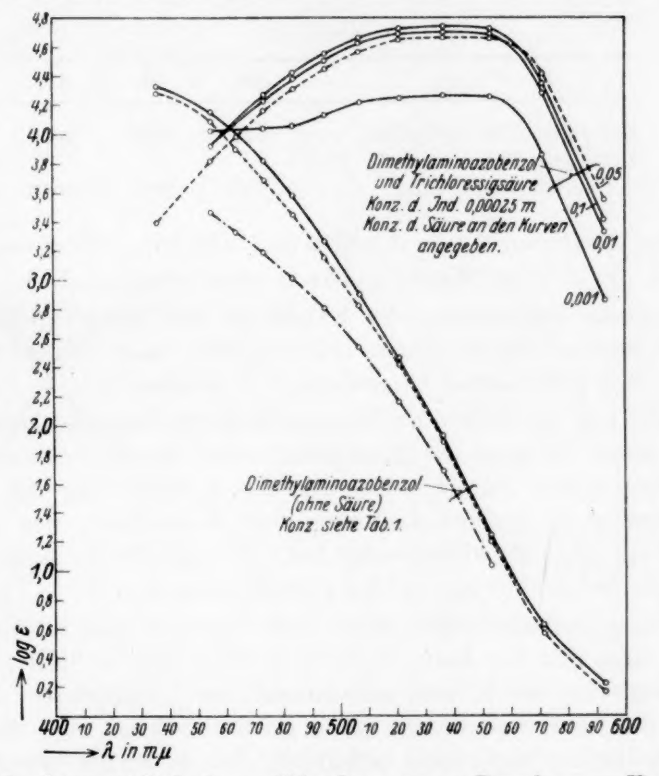


Fig. 1. Lösungsmittel: ——— Chloroform. - - - - - Benzol. -·-·-·- Hexan.
ooo Beobachtete Punkte.

nicht mit der λ-Achse zusammenfallen, da der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten des Salzes an dieser Stelle 3·0294 beträgt. Dasselbe ergibt ein Vergleich an einer anderen Stelle. Bei der Wellenlänge $\lambda = 553$ mμ verhalten sich die ε-Werte der Lösungen des freien Indicators zu denjenigen des Salzes wie 16·77 zu 41119, so dass, selbst wenn man die ganze Absorption an dieser Stelle dem Salz zuschreibt, von diesem nur 0·04% vorhanden sein könnten. Ferner zeigt ein geringer Zusatz von Piperidin zu einer benzolischen Methylgelblösung

eine Verschiebung der Kurve in einer Richtung, die keinesfalls als eine Befreiung der Base aus der Verbindung mit etwa als Verunreinigung vorhandenen Säurespuren zu deuten ist, sondern sicher auf der Veränderung des Solvens beruht; denn, wie aus folgender Tabelle 2 ersichtlich ist, tritt eine Erhöhung der Extinktion ein.

Tabelle 2.

λ in mμ	553	536	521
Methylgelb 8·93 · 10^{-4} molar . . ε	17·82	86·36	283·1
Methylgelb 8·93 · 10^{-4} molar + Piperidin 0·631 molar . . . . . ε	72·14	190·05	439·45

Die erwähnten Werte der Tabelle 1 und Fig. 1 sind somit diejenigen des freien Methylgelbs in den betreffenden Solventien.

Für die Feststellung der Extinktion des Methylgelbsalzes kommt man mit der Annahme, eine möglichst saure Indicatorlösung lieferte den gewünschten Grenzzustand, nicht zum Ziel.

Gibt man zu einer benzolischen Methylgelblösung immer mehr Säure hinzu, so steigt die Absorption, wobei die Kurven zunächst alle durch einen Punkt gehen, für den A. Thiel, der die gleiche Erscheinung in anderen Lösungsmitteln beobachtete, den Namen isosbestischer Punkt geprägt hat. Er liegt für die benzolischen Lösungen bei $\lambda = 462$ mμ und log $\varepsilon = 3·945$ (Fig. 2).

Ein solcher Schnittpunkt aller Kurven ergibt sich nach F. Weigert[1]) immer dann und nur dann, wenn zwei absorbierende Stoffe, für die das Beersche Gesetz gilt, miteinander im Gleichgewicht stehen. Gehen die Kurven also nicht durch jenen Punkt, so zeigt das, dass diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Das ist in der benzolischen Lösung der Fall, wenn bei einer Methylgelbkonzentration von 0·00025 Mol/Liter die Säurekonzentration über 0·05 norm. steigt. Die Kurven verlassen dann den isosbestischen Punkt und verschieben sich annähernd parallel zur letzten durch ihn gehenden Kurve, freilich sehr wenig. Die Extinktionskoeffizienten steigen bei einer Vermehrung der Säurekonzentration von 0·5 auf 1·0 norm. um nur 2 bis 3 %, dagegen bei einer solchen von 0·01 auf 0·025 norm. bei $\lambda = 521$ mμ um 18 %.

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 185. 1927. Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1496. 1916. O. Ruff, Z. physikal. Ch. **76**, 21. 1911. G. F. Hüttig, Z. physikal. Ch. **87**, 129. 1914.

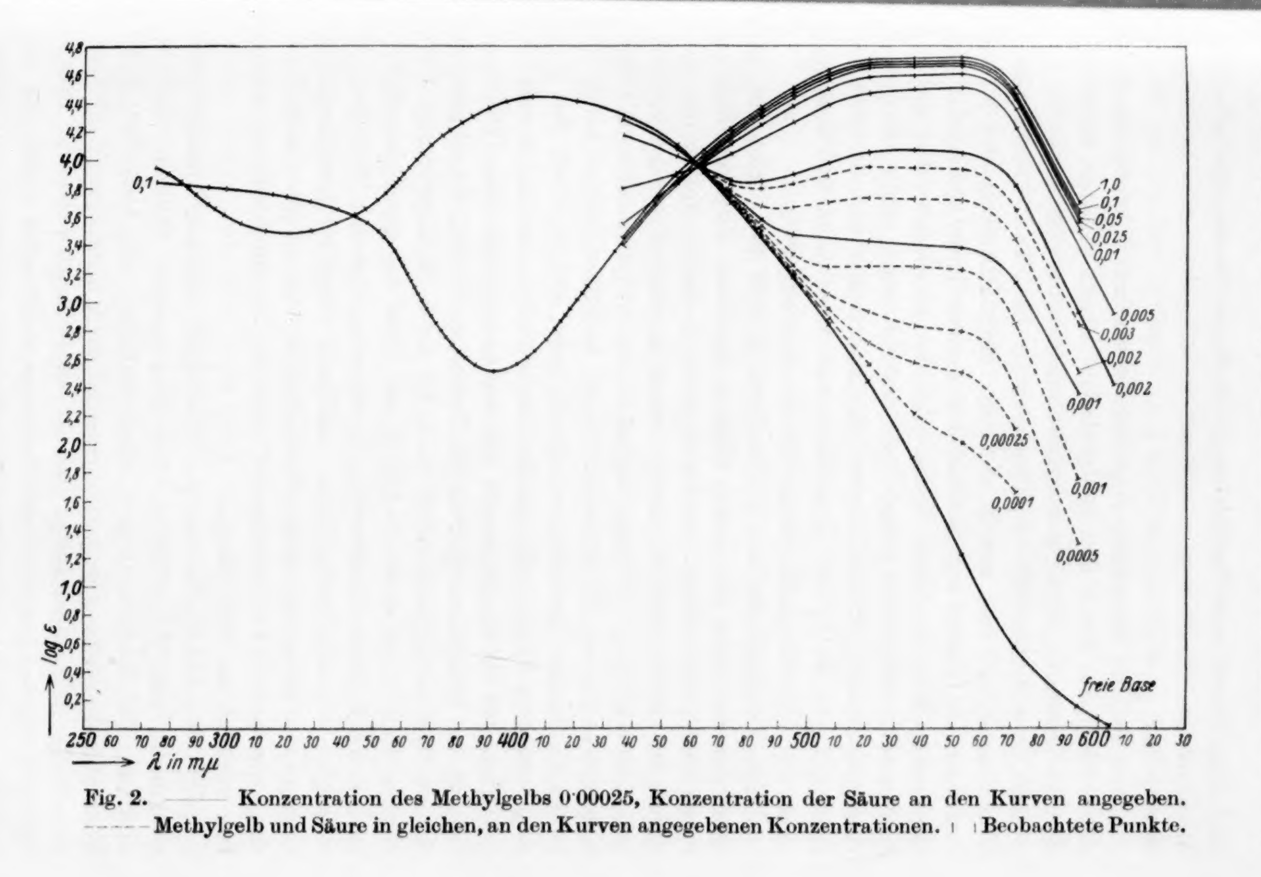


Fig. 2. —— Konzentration des Methylgelbs 0·00025, Konzentration der Säure an den Kurven angegeben. - - - - Methylgelb und Säure in gleichen, an den Kurven angegebenen Konzentrationen. | | Beobachtete Punkte.

Auf den Grund der Verschiebung der Extinktionskurven aus dem isosbestischen Punkt heraus, wird auf der folgenden Seite eingegangen werden.

Soll die bei Steigerung der Säurekonzentration letzte innerhalb der Fehlerbreite durch den isosbestischen Punkt gehende Kurve als die des Salzes, als „rote Grenzkurve“ angesehen werden, so ist zu beweisen, dass die betreffende Lösung keine freie Base mehr enthält. Um diesen Nachweis analog dem für die Salzfreiheit der gelben Lösungen zu führen, war die Extinktionskurve jener Lösung mit der der freien Base bei einer Wellenlänge zu vergleichen, bei der die erstere eine möglichst geringe, die letztere eine möglichst grosse Absorption zeigt. Hierzu dienen die Aufnahmen der benzolischen Lösungen von Methylgelb ohne Säure und in 0·1 norm. Trichloressigsäure im Ultraviolett, die in Fig. 2 registriert sind.

Ein Vergleich bei der Wellenlänge $\lambda = 392\ m\mu$ ergibt für die saure Lösung unter der ungünstigsten Annahme, dass das Salz an dieser Stelle vollkommen durchlässig ist und die Absorption nur von der freien Base herrührt, einen Gehalt an dieser von 1·4%. Wir sehen diese Lösung und ebenso die an Säure 0·05 norm., deren Extinktionskurve mit der der 0·1 norm. Lösung fast übereinstimmt und als letzte durch den isosbestischen Punkt geht, als praktisch frei von ungebundenem Methylgelb und als Grenzkurve des Salzes an.

Dass das richtig ist, ergibt sich ferner aus folgendem: Für eine Lösung, die freie Base und Salz des Indicators enthält, berechnet sich der als Salz vorliegende Anteil nach der auf S. 79 angegebenen Gleichung. Führt man diese Rechnung mit Hilfe der genannten Kurve aus, so kommt man zu Werten, die bei verschiedenen Wellenlängen vorzüglich übereinstimmen (siehe Tabellen 4, 5 und 6). Berechnet man dagegen den Salzgehalt einer Mischkurve auf Grund einer ausserhalb des isosbestischen Punktes liegenden Kurve, so gelangt man zu wesentlich schlechteren Ergebnissen.

Für die chloroformigen Lösungen ergeben analoge Messungen im sichtbaren Gebiet und Überlegungen ähnliche Verhältnisse wie für die benzolischen, doch sind die Gleichgewichte gleichkonzentrierter Lösungen in Chloroform etwas mehr nach der Seite des Salzes verschoben als in Benzol. Deshalb wird die rote Grenzkurve in Chloroform bei einem Indicatorgehalt von 0·00025 mol. bereits bei einer Konzentration der Trichloressigsäure von 0·01 norm. erreicht (vgl. S. 83). Das Maximum der roten Grenzkurve in Chloro-

form, das bei $\lambda = 536$ mμ liegt, ist gegenüber dem der benzolischen Lösung um 17 mμ nach kürzeren Wellen verschoben. Der isosbestische Punkt ist bei der Wellenlänge $\lambda = 462$ mμ verblieben, hat jedoch einen grösseren Extinktionswert ($\log \varepsilon = 4{\cdot}04$) als in Benzol ($\log \varepsilon = 3{\cdot}945$).

Was bedeutet nun die Verschiebung der Kurven über den isosbestischen Punkt hinaus? Nach A. Hantzsch und A. Burawoy erklärt sie sich damit, dass die Kurve mit 0·05 norm. Säure nicht die eines vollkommen zur chinoiden Verbindung umgelagerten Salzes ist, sondern die eines Gleichgewichts zwischen rotem und gelbem Salz (siehe oben). Das letztere wird durch höhere Säurekonzentrationen in das erstere umgelagert, wobei die Extinktionskurven aus dem isosbestischen Punkt herausrücken.

Auch danach liegt also in der „roten Grenzkurve" die Absorption des Salzes vor, nur wäre dieses noch nicht vollständig in die chinoide Form übergeführt. Man könnte dieser Auffassung gegenüber skeptisch sein, da nach F. Weigert ein isosbestischer Punkt nur beim Gleichgewicht zweier Stoffe möglich ist und nach Hantzsch und Burawoy ein System von drei Stoffen, nämlich freier Base, gelbem Salz und rotem Salz vorliegen würde. Ein isosbestischer Punkt ist aber offenbar auch bei drei Stoffen möglich, wenn zwei von ihnen immer im gleichen Konzentrationsverhältnis stehen, bzw. dieses Verhältnis nicht in einer für die Empfindlichkeit der Messmethode merkbaren Weise ändern. Das ist, wie die geringe Verschiebung der Absorption, die eine Säuresteigerung von 0·5 bis 1·0 norm. bewirkt, zeigt, bei der Konzentrationssteigerung der Säure von Null auf 0·05 norm., d. h. innerhalb des von den den isosbestischen Punkt schneidenden Kurven ausgefüllten Bereichs, sicher der Fall.

Solange aber das Verhältnis der beiden in Frage stehenden Salzformen identisch ist, spielt es für unsere Untersuchung auch keine Rolle, ob das Salz einheitlich oder selbst ein im fraglichen Bereich praktisch unveränderliches Gleichgewicht zwischen rotem und gelbem Salz ist, und damit erledigt sich auch das auf S. 68 unten hervorgehobene Bedenken.

Die Verschiebung der Kurven über den isosbestischen Punkt könnte ferner durch Assoziation des Farbsalzes mit sich selbst oder mit der Säure hervorgerufen sein. Diese Annahme wurde zur Erklärung der Ungültigkeit des Lambertschen Gesetzes bei an Säure hochkonzentrierten ($>$0·1 norm.) benzolischen und chloroformigen

Methylgelblösungen gemacht[1]). Sie wird durch das Steigen der Gleichgewichtskonstanten K (siehe S. 82) mit zunehmender Säurekonzentration gestützt.

Schliesslich kann bei der Verschiebung der Kurven aus dem isosbestischen Punkt heraus aber auch die Veränderung des Lösungsmittels durch die Säure, ebenso wie der Übergang von Benzol zu Hexan bei der freien Base, von Benzol zu Chloroform beim Salz, eine Rolle spielen.

In beiden Fällen bestehen offenbar, zumal bei der relativ geringen zur Diskussion stehenden Kurvenverschiebung bei höheren Säurekonzentrationen, ebenfalls keine Bedenken gegen die anzustellenden Berechnungen auf Grund der oben angegebenen „roten Grenzkurve“.

Vorher sind aber noch einige Bemerkungen über die

Lichtempfindlichkeit der Lösungen

zu machen.

A. Thiel[2]) hat bei seinen Untersuchungen an Methylgelb und einigen anderen Aminoazoverbindungen beobachtet, dass die freie Base (nicht das rote Salz) durch die Belichtung ausgebleicht wird und im Dunkeln die ursprüngliche Farbe wieder zurückkehrt. Der Effekt nimmt mit steigender Alkoholkonzentration und steigender Intensität der Belichtung zu. Es handelt sich hier, wie A. Thiel entgangen zu sein scheint, um einen Fall der von W. Marckwald[3]) zuerst beobachteten und von H. Stobbe[4]) eingehend bearbeiteten Phototropie. Da dieser Effekt zu grossen Fehlern Anlass geben konnte, haben wir unsere Lösungen daraufhin untersucht.

Bei benzolischen Lösungen, die an Methylgelb und Trichloressigsäure 0·001 mol. waren, also sowohl Salz wie freie Base enthielten, wurden nach Liegen im Dunkeln rasch die Extinktionen im Sichtbaren und ebenso im Ultraviolett festgestellt. Dann wurden sie 20 bis 45 Minuten mit einer Quecksilberlampe bestrahlt und die Extinktionen erneut gemessen, wobei sich keinerlei Veränderung zeigte.

An Lösungen in Chloroform wurde dagegen ein Einfluss des Lichtes beobachtet, der aber irreversibel ist, also mit Phototropie

---

[1]) A. Weissberger, loc. cit. Vgl. hierzu G. Jander und Th. Aden, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 197. 1929. [2]) A. Thiel, Z. anorg. Ch. **176**, 112. 1928. [3]) W. Marckwald, Z. physikal. Ch. **30**, 140. 1899. [4]) H. Stobbe, Lieb. Ann. **359**, 1. 1908. Z. angew. Ch. **21**, 388. 1908. Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **74**, 213. 1922. Z. wiss. Phot. **29**, 217. 1930. W. Voigt, Diss., Leipzig 1930, S. 11.

nichts zu tun hat und auf der Zersetzung des Solvens beruht. In 2 mm Schichtdicke (Quarzplatten) war eine 0·00025 mol. Lösung von Methylgelb schon nach 2 Minuten Belichtung mit einer Funkenstrecke gerötet. Wenn Chloroform belichtet und dann Methylgelb zugefügt wurde, ergab sich ebenfalls eine gerötete Lösung. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurde beobachtet, dass Trichloressigsäure und Halogenwasserstoffsäuren die Zersetzung des Chloroforms durch Tageslicht beschleunigen, während sich Methylgelb schon in geringen Konzentrationen (0·00025 mol.) als ein vorzüglicher Stabilisator erweist.

Die Empfindlichkeit des Chloroforms machte eine Untersuchung in diesem Lösungsmittel im Ultraviolett gänzlich unmöglich. Dagegen gelangen Messungen im sichtbaren Teil des Spektrums, wo eine Glühlampe als Lichtquelle diente, bei Lösungen der freien Base und Lösungen mit hohen Konzentrationen an Trichloressigsäure (0·001 norm. und darüber). Bei Lösungen mit geringerem Säuregehalt (0·00025 norm.) stiegen die Extinktionswerte nach dem Zusammengeben der Säure und der Methylgelblösung in der ersten Viertelstunde, gleichgültig, ob die Lösungen nach dem Herstellen im Licht oder im Dunkeln aufbewahrt wurden, um dann konstant zu bleiben. Angesichts dieser Verhältnisse wurde auf eine eingehende Untersuchung von Chloroformlösungen verzichtet.

Die Berechnung des in das Salz übergeführten Anteils des Indicators aus den innerhalb der Grenzkurven liegenden Extinktionskoeffizienten der Trichloressigsäure und Methylgelb enthaltenden Lösungen erfolgte nach der Gleichung:

$$S = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_g}{\varepsilon_r - \varepsilon_g} \text{[1]}. \qquad (1)$$

Es bedeutet ε_x den Extinktionskoeffizienten der Mischkurve, ε_g den der Grenzkurve der Base und ε_r den der Grenzkurve des Salzes bei einer Wellenlänge.

Tabelle 3. Lösungsmittel: Benzol.

Konzentration des Methylgelbs	λ	$\log \varepsilon$
0·01	536	1·89981
0·001	536	1·90626
0·001	495	3·15149
0·0001	495	3·15594

[1]) F. Hüttig, Z. physikal. Ch. 88, 172. 1914. A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfken, Über Azoindicatoren vom Typus Methylgelb, Methylorange und Methylrot. Berlin 1924.

Tabelle 4. Lösungsmittel: Benzol. *p*-Dimethylaminoazobenzol: 0·00025 Mol/Liter.

Konzentration[1] der Säure	604	593	571	553	536	521	507	494	484	473	464	455	436
						log ε							
0·000	0·0230	0·1581	0·5738	1·2244	1·9062	2·4344	2·8312	3·1559	3·4469	3·6866	3·8960	4·0948	4·2951
0·001	—	2·3343	3·1248	3·3658	—	3·4146	—	3·4564	3·5550	—	3·8977	—	4·2826
0·002	2·3684	2·9146	3·8023	4·0264	4·0483	4·0424	3·9722	3·8768	3·8377	3·8437	—	4·0320	4·1737
0·005	2·7843	—	4·2004	4·4888	4·4679	—	4·3726	4·2527	—	4·0278	—	3·8836	3·7921
0·01	—	—	4·3306	4·5943	4·5836	4·5728	4·4895	4·3607	4·2269	4·0962	3·9605	3·8312	3·5323
0·025	—	3·5363	4·4008	4·6544	4·6496	4·6446	4·5482	4·4206	4·2929	4·1391	3·9758	3·8161	3·3873
0·05	—	3·5637	4·4233	4·6731	4·6[illegible]	4·6580	4·5650	4·4400	4·3128	4·1585	3·9893	3·8189	3·3879
0·1	3·0294	3·5699	4·4278	4·6845	4·6758	4·6695	4·5871	4·4621	4·3285	4·1792	4·0208	3·8513	3·4087
0·5	—	3·5734	4·4380	4·6976	4·7050	4·6940	4·5961	4·4775	4·3575	4·1912	4·0399	3·8751	3·4203
1·0	–	3·6774	4·4917	4·7185	4·7128	4·7088	4·6140	4·4946	4·3611	4·2037	4·0565	3·9002	3·4268
					Prozente des Methylgelbs, die in Salz übergeführt sind								Mittel
0·001	—	—	5·0	4·9	—	5·1	—	5·5	4·4	—	—	—	5·1
0·002	—	—	23·9	22·5	23·9	23·8	23·9	23·4	23·0	23·9	—	—	23·5
0·005	—	—	59·8	63·7	63·2	62·4	62·8	63·1	64·2	62·5	—	—	63·0
0·01	—	—	80·8	83·4	82·5	82·1	82·8	82·4	79·3	80·0	—	—	82·6
0·025	—	—	95·0	95·8	96·1	97·0	95·1	95·4	94·8	93·6	—	—	95·9

[1]) Alle Konzentrationen sind in Normalitäten bzw. Molen pro Liter angegeben.

Tabelle 5.

Tabelle 5.

Lösungsmittel: Benzol. *p*-Dimethylaminoazobenzol und Trichloressigsäure in gleichen Konzentrationen.

Konzentrationen	604	593	571	553	536	521	507	494	484	473	464	455	436
						log ε							
0·0001	—	—	1·6534	1·9952	2·1982	2·5468	2·8726	3·1746	3·4429	3·6898	3·8890	—	—
0·00025	—	—	2·0581	2·4852	2·5609	2·6974	2·9417	3·1908	3·4652	—	3·8878	—	4·2887
0·0005	—	1·2906	2·3777	2·7756	2·8232	2·9286	3·0444	3·2290	3·4874	—	3·8878	—	—
0·001	—	—	2·8279	3·2082	3·2397	3·2431	3·2367	3·3183	3·5213	—	3·8946	4·0858	—
0·002	1·3811	2·4680	3·3970	3·7093	3·7192	3·7337	3·6895	3·6572	3·6824	3·7664	3·8984	—	—
0·003	1·6699	2·8056	3·6324	3·9173	3·9293	3·9371	3·8765	3·8166	3·7926	3·8187	3·9023	4·0016	—
					Prozente des Methylgelbs, die in Salz übergeführt sind								Mittel
0·0001	—	—	0·16	0·17	0·17	0·18	0·21	0·16	0·16	0·17	—	—	0·17
0·00025	—	—	0·50	0·63	0·65	0·56	0·66	0·69	0·67	—	—	—	0·65
0·0005	—	—	1·05	1·25	1·29	1·28	1·33	1·22	0·99	—	—	—	1·29
0·001		—	2·92	3·35	3·58	3·27	3·07	2·78	3·83	—	—	—	3·3
0·002	—	—	10·6	11·2	11·7	11·9	12·3	12·4	12·0	11·0	—	—	11·9
0·003	—	—	16·2	17·5	18·2	18·5	18·8	19·5	19·2	18·1	—	—	18·5

Tabelle 6. Lösungsmittel: Benzol. *p*-Dimethylaminoazobenzol: 0·00001 Mol/Liter.

Konzentration der Säure	593	571	553	536	521	507	494	484	473	464	455	436	
						log ε							
0·0001	—	—	—	—	—	2·8728	3·1855	3·4333	3·6878	3·9002	4·0808	4·3399	
0·001	2·5092	3·3594	3·6320	3·6178	—	3·5925	3·5809	3·6416	3·5708	3·9087	4·0472	4·2480	
0·01	3·4744	4·3439	4·5973	4·5998	—	4·5060	4·3816	—	4·1168	3·9601	3·8416	3·3968	
					Prozente des Methylgelbs, die in Salz übergeführt sind								Mittel
0·0001	—	—	—	—	—	0·19	0·39	—	—	—	—	—	—
0·001	—	8·6	9·0	8·8	—	8·9	9·1	8·9	8·1	—	—	—	9·0
0·1	—	83·3	84·0	85·3	—	86·1	86·7	86·8	86·4	—	—	—	86·0

Voraussetzung ist dabei die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die genannten Komponenten. Sie ist, wie aus Tabelle 1 und Fig. 1 sowie Tabelle 3 hervorgeht, für die Base bestätigt, ergibt sich aber am schärfsten für Base und Salz aus der Existenz des isosbestischen Punktes, der, wie oben angegeben, nur bei Gültigkeit dieses Gesetzes möglich ist.

Die Genauigkeit der Berechnungen nach (1) steigt, wie aus der Formel ersichtlich ist, mit der Differenz der Extinktionswerte der Grenzkurven, der Entfernung der betreffenden Extinktionskurven von diesen und natürlich mit der Exaktheit, mit der die Extinktionswerte ermittelt sind.

In der Nähe des isosbestischen Punktes werden die Berechnungen also wegen der geringeren Differenzen der ε-Werte weniger genau und ebenso im Gelb-Rot und im Violett, weil die Extinktionen in diesen Spektralgebieten, wie A. Thiel ausführlich gezeigt hat, nicht mit der gleichen Genauigkeit wie in den anderen zu ermitteln sind. Zur Berechnung der Salzprozente wurden deshalb die Extinktionskoeffizienten im Gebiet von $\lambda = 553$ bis $495\ m\mu$ verwendet.

Die Tabellen 4, 5 und 6, die die Zusammensetzungen der Lösungen, die Logarithmen ihrer Extinktionskoeffizienten und die nach (1) berechneten Prozentgehalte an Salz angeben, zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung der letzteren über den ganzen Kurvenverlauf.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Salzbildung ergibt bei Berechnung der Konstante K der Gleichung

$$K = \frac{[\text{Indicatorsalz}]}{[\text{Indicator}] \cdot [\text{Säure}]} \tag{2}$$

die Werte der Tabelle 7.

Tabelle 7. Konzentration des Methylgelbs

	0·00025 Mol/Liter					0·00001 Mol/Liter	
Konz. d. Säure . . .	0·001	0·002	0·005	0·01	0·025	0·001	0·01
Salzgehalt in Proz.	5·1	23·5	63·0	82·6	95·9	9·0	86·0
K	55·7	159	352	486	935	98	617

Methylgelb und Säure in gleichen Konzentrationen.

Konzentrationen . .	0·0001	0·00025	0·0005	0·001	0·002	0·003
Salzgehalt in Proz. .	0·17	0·65	1·29	3·31	11·9	18·5
K	17	26	26	35	77	93

Mit zunehmender Säurekonzentration steigen die K-Werte, mit zunehmender Methylgelbkonzentration fallen sie. Die Voraussetzungen für die Gültigkeit von (2) — binäre Salzbildung und erlaubte Vernachlässigung von Assoziationen — treffen also nicht sämtlich zu. Macht man die Annahme, dass das Methylgelbsalz dimolar assoziiert ist und berechnet die K'-Werte der Gleichung

$$K' = \frac{(\text{Indicatorsalz})}{(\text{Indicator})^2 \cdot (\text{Säure})^2}, \quad (3)$$

so gelangt man bei steigender Konzentration der Säure zu fallenden Werten:

Tabelle 8.

Methylgelb und Säure in gleichen Konzentrationen.

Konzentrationen	0·00025	0·0005	0·001	0·002	0·003
Salzgehalt in Proz. . .	0·65	1·3	3·3	11·9	18·5
$K' \cdot 10^{-6}$	427	109	37·9	24·7	15·6

Der wahre Sachverhalt könnte mithin zwischen den (2) und (3) zugrunde liegenden Annahmen liegen, kann aber auch noch verwickelter sein.

Die Messungen an chloroformigen Lösungen ergeben trotz ihrer Unvollständigkeit, dass hier ähnliche Verhältnisse herrschen. Der oben erwähnte Unterschied zwischen Benzol und Chloroform als Lösungsmittel zeigt sich am deutlichsten bei einer Konzentration des Methylgelbs von 0·00025 mol. und der Säure von 0·001 norm. (Tabelle 9). Während in Benzol nur 5 % Salz gebildet werden, enthält die gleichkonzentrierte chloroformige Lösung 37 % Salz. Der Grund für dieses verschiedene Verhalten der beiden Solventien dürfte in Übereinstimmung mit dem van 't Hoff-Dimrothschen Gesetz darin liegen, dass das Methylgelbsalz in Chloroform eine grössere Löslichkeit hat als in Benzol.

Nach dem Vorstehenden war nun zu erwarten, dass

Zusätze, die mit der Säure Verbindungen bilden, die Extinktionskurven dementsprechend verschieben

würden, die Verschiebung also ermitteln liess, wieviel Säure durch die Zusätze gebunden wird.

Voraussetzung hierfür war, dass die Zusätze in den anzuwendenden Konzentrationen die Extinktionen der Base und des Salzes weder

Tabelle 9. Lösungsmittel: Chloroform.

Konz. d. Säure	593	571	553	536	521
	log ε				
0·0000	0·2241	0·6309	1·2532	1·9238	2·4573
0·001	2·8740	3·8718	4·2563	4·2694	4·2485
0·01	3·3285	4·2946	4·6874	4·7023	4·6968
0·1	3·4245	4·3638	4·7278	4·7413	4·7285
0·5	3·4626	4·3851	4·7306	4·7355	4·7305
				Prozente des Methylgelbs	
0·001	—	37·8	37·0	36·8	36·0

Fig. 3. ——— Zusätze 0·02 mol.; Indicator 0·002 mol.; Säure 0·002 norm.
----- Indicator 0·002 norm.; Konzentration der Säure an den Kurven angegeben.
| | | Beobachtete Punkte.

[1]) Die Kurven für die eingeklammerten Zusätze sind nicht eingezeichnet, da sie mit denen der darüberstehenden Stoffe praktisch zusammenfallen.

p-Dimethylaminoazobenzol: 0·00025 Mol/Liter.

507	495	484	473	455	436
		log ε			
2·9091	3·2694	3·5873	3·8319	4·1528	4·3182
4·2175	4·1289	4·0643	4·0351	4·0287	—
4·6359	4·5125	4·3891	4·2316	3·9265	—
4·6612	4·5488	4·4152	4·2588	3·9255	—
4·6632	4·5466	4·4152	4·2689	3·9355	—
die in Salz übergeführt sind					Mittel
36·9	37·8	37·5	29·8	—	37·0

durch eine Medialwirkung noch durch Verschiebung eines eventuellen Gleichgewichts zwischen chinoidem und azoidem Salz veränderten. Die Erfüllung dieser Voraussetzung, die, wie die Abhängigkeit der Lage der Grenzkurven vom Lösungsmittel in Benzol, Chloroform und Hexan zeigt, bei sehr hohen Konzentrationen der Zusätze kaum erwartet werden durfte, war in einfacher Weise daran zu prüfen, ob die Extinktionskurven der betreffenden Systeme durch den isosbestischen Punkt gingen.

Wie die Fig. 3 — die die Grenzkurven aufführt, sowie die Extinktionskurven benzolischer Lösungen, die an Methylgelb und an Trichloressigsäure 0·002 mol. sind, und die Zusätze in der Konzentration 0·02 mol. enthalten — zeigt, ist die genannte Voraussetzung aber noch bei zehnfachem Überschuss der Zusätze über die Konzentrationen des Methylgelbs und der Trichloressigsäure durchaus erfüllt. Sie ist es danach natürlich auch bei den Messungen, die in Tabelle 10 verzeichnet sind, und bei denen Trichloressigsäure, Methylgelb und Zusätze sich in den gleichen Konzentrationen (0·002 mol.) befanden.

Als Lösungsmittel bei diesen Messungen diente wieder Benzol, da es die zu untersuchenden Stoffe genügend löste, beständig ist und indifferent genug, die zu studierenden Effekte nicht zu verschleiern. Die Wahl der Zusätze ergab sich durch die Verhältnisse, die ihren Einfluss auf die Säure beherrschten.

Die Tabelle 10 enthält in den ersten vier Spalten neben den Namen der Zusätze die Logarithmen der gemessenen Extinktionskoeffizienten bei zwei Wellenlängen ($\lambda = 553$ und 521 mμ) und die Mittelwerte der aus ihnen und den Grenzkurven berechneten Salzprozente. Spalte d gibt an, um wieviel die Salzbildung durch den Zusatz im Vergleich

Tabelle 10. **Methylgelb, Trichloressigsäure und Zusätze in gleichen Konzentrationen (0·002 Mol/Liter).**

a	b		c	d	e	f
Zusatz	Logarithmen der Extinktionskoeffizienten		Methylgelbsalz in Proz. Mittelwerte	Verringerung des Methylgelbsalzes in Proz.	Konz. der Säure ($n \cdot 10^4$) in Lösungen gleicher Extinktionen ohne Zusatz	K''
	553	521				
—	3·7093	3·7337	11·89	—	—	—
Anisol	3·7164	3·7315	11·16	6·2	—	—
Diphenyläther	3·6854	3·6992	10·36	13·0	19·3	21
Benzophenon	3·6805	3·6997	10·31	13·4	19·25	23
Acetophenon	3·6791	3·6958	10·21	14·2	19·2	24
Benzoesäure	3·6712	3·6946	10·13	14·9	19·15	26
Aceton	3·6735	3·6874	10·07	15·4	19·1	28
p-Chloranilin	3·6582	3·6764	9·76	18·0	18·95	33
Äther	3·6615	3·6825	9·87	17·1	19·0	31
Methylalkohol	3·6201	3·6413	8·95	24·8	18·45	50
Äthylalkohol	3·6317	3·6563	9·24	22·4	18·65	43
Anilin	3·4343	3·4581	5·74	51·8	15·1	233

zur Salzbildung ohne Zusatz zurückgedrängt wird, wenn man diese gleich 100 setzt, Spalte e diejenige Bruttosäurekonzentration, die nötig ist, um ohne Zusatz unter denselben übrigen Bedingungen denselben Grad der Salzbildung herbeizuführen.

Zur Ermittlung dieser Werte wurden die Extinktionen von benzolischen Lösungen, die 0·002 mol. an Methylgelb waren und Trichloressigsäure in den Konzentrationen von 0·002 bis 0·00025 norm. enthielten, gemessen, die Prozente der Salzbildung berechnet (Tabelle 11) und gegen die Säurekonzentrationen (Abszisse) aufgetragen (Fig. 4). Aus dieser Kurve sind die gesuchten, zu einem bestimmten Extinktionswert der 0·002 mol. benzolischen Methylgelblösungen gehörenden Bruttosäurekonzentrationen zusatzfreier Lösungen abzulesen.

Die letzte Spalte enthält schliesslich die nach der Gleichung

$$K'' = \frac{[\text{Säure, Zusatz}]}{[\text{Zusatz}] \cdot [\text{Säure}]} \tag{4}$$

berechneten K''-Werte.

Nach den Werten in Spalte d — in der ein Vergleich der Salzbildung des Methylgelbs in dem zusatzfreien System mit derjenigen

Tabelle 11. Lösungsmittel: Benzol.
p-Dimethylaminoazobenzol: 0·002 Mol/Liter.

Konzentration der Säure	563	536	521	507	
			log ε		
0·00025	2·0809	2·2678	2·5656	—	
0·0005	2·6041	2·6695	2·8090	2·9868	
0·0008	2·9251	2·9563	3·0330	3·1275	
0·001	3·1523	3·1679	3·2051	3·2569	
0·0016	3·4586	3·4768	3·5027	3·4813	
		Prozente des Methylgelbs, die in Salz übergeführt sind			Mittel
0·00025	0·22	0·23	0·21	—	0·22
0·0005	0·82	0·83	0·82	0·80	0·82
0·0008	1·75	1·78	1·79	1·82	1·78
0·001	2·98	3·00	2·95	3·10	3·01
0·0016	6·07	6·29	6·44	4·45	6·27

Fig. 4.

in Gegenwart der Zusätze durchgeführt ist — zeigen grossenteils auch die stickstofffreien „nichtbasischen“ Zusätze schon in der untersuchten geringen Konzentration Einflüsse, die die Fehlergrenzen der Untersuchungsmethode weit übersteigen.

Im einzelnen sollen die in Tabelle 10 verzeichneten Ergebnisse zusammen mit denen einer weiteren Versuchsreihe diskutiert werden, bei der Methylgelb und Trichloressigsäure dieselbe Konzentration wie bei den Versuchen der Tabelle 10, die Zusätze aber die z e h n f a c h e n Konzentrationen hatten. Die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten

Tabelle 12. Methylgelb: 0·002 Mol/Liter. Trichloressigsäure: 0·002 Mol/Liter. Zusätze: 0·02 Mol/Liter.

a	b									c	d	e	f	g
Zusatz	Logarithmen der Extinktionskoeffizienten									Methylgelbsalz in Proz. Mittelwerte	Verringerung des Methylgelbsalzes in Proz.	Konzentration der Säure ($n \cdot 10^4$) in Lösungen gleicher Extinktionen ohne Zusatz	K''	K'' aus Tab. 10
	571	553	536	521	507	495	484	473	464					
Phenol	3·4035	3·7182	3·7262	3·7346	3·6975	3·6719	3·6933	3·7788	3·9030	11·4	—	20·0	—	—
Anisol	3·3350	3·6477	—	3·6682	—	—	—	—	—	9·6	19·3	18·85	3·4	—
Diphenyläther	3·3257	3·6391	—	3·6595	—	—	—	—	—	9·4	21·0	18·75	3·7	21
Diphenylamin	3·3344	3·6270	—	3·6402	—	—	—	—	—	9·0	24·4	18·50	4·5	—
Tibromanilin.	3·2993	3·6024	3·6137	3·6360	3·6011	3·5908	3·6340	3·7415	3·8973	8·8	26·1	18·35	5·0	—
Wasser	3·2677	3·5633	—	3·5871	—	—	—	—	—	7·9	33·6	17·65	7·4	—
Benzophenon	3·2459	3·5257	—	3·5550	—	—	—	—	—	7·2	39·5	17·20	9·0	23
Acetophenon	3·2285	3·5251	—	3·5545	—	—	—	—	—	7·2	39·5	17·20	9·0	24
Benzoesäure .	3·0947	3·4326	3·4505	3·4807	3·4625	3·4861	3·5852	3·7245	3·9033	6·0	49·6	15·50	16·0	26
Menthon . . .	2·9835	3·3054	3·3404	3·3588	3·3721	3·4294	3·5517	3·7165	3·8986	4·5	62·2	12·80	31	—
Aceton	2·9768	3·2742	3·2847	3·3142	3·3415	3·4123	3·5417	3·7118	3·8953	4·0	66·4	12·00	37	28
p-Chloranilin.	2·7994	3·1030	3·1071	3·1486	3·2156	3·3465	3·5008	3·6949	3·9039	2·6	78·2	9·30	64	33
Äther	2·7723	2·0395	3·0198	3·1273	3·2026	3·3250	3·4914	3·6933	3·8946	2·3	80·7	8·90	70	31
Methylalkohol	2·5927	2·9262	2·9596	3·0298	3·1246	3·2840	3·4867	3·6886	3·8920	1·8	85·0	8·00	84	50
Äthylalkohol	2·4741	2·8071	2·8426	2·9555	3·0767	3·2645	3·4714	3·6922	3·8996	1·4	88·2	6·60	114	43
Anilin	1·6652	1·9943	2·2078	2·5449	2·8717	3·1777	3·4341	3·6802	3·9029	0·17	98·6	2·15	463	233

dieser Systeme bei acht Wellenlängen sind in Fig. 3 und nebst den daraus berechneten Daten in Tabelle 12, die ebenso wie Tabelle 10 angeordnet ist, angegeben.

Zur

Diskussion der Messungen

seien zunächst die Spalten b der Tabellen 10 und 12 und in diesen die Werte für die Amine betrachtet. Den stärksten Einfluss zeigt Anilin, das in 0·002 mol. Lösung (Tabelle 10) die Salzbildung von Methylgelb und Trichloressigsäure derselben Bruttokonzentration auf etwa die Hälfte verringert. Eine derartige Wirkung ist wegen der Salzbildung der Base Anilin mit der Trichloressigsäure zu erwarten. Aus der Grösse des Einflusses könnte man folgern, dass Methylgelb und Anilin etwa gleichstarke Basen sind, darf aber die Genauigkeit derartiger Schlüsse nicht überschätzen (siehe unten).

Betrachtet man die elektrolytische Dissoziation des Anilins in wässeriger Lösung als Folge einer Verbindungsbildung mit dem amphoteren Wasser bzw. dem H-Ion, so lässt das Sinken der Dissoziationskonstanten beim Übergang von Anilin ($4{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$) zu p-Chloranilin ($1{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$) darauf schliessen, dass die Additionsfähigkeit der Aminogruppe durch negative Substitution im Phenylrest verringert wird[1]. Danach war zu erwarten, dass p-Chloranilin, wie es der Versuch bestätigt, weniger Trichloressigsäure bindet als Anilin. Der Vergleich der Messungen mit p-Chloranilin und mit Tribromanilin zeigt weiter, dass die Basizität des ersteren durch höhere Halogensubstitution noch weiter sinkt. Etwa den gleichen Effekt als Zusatz wie Tribromanilin hat Diphenylamin, was wieder durchaus mit den Erwartungen, die an die Einführung des zweiten negativen Phenylrestes zu knüpfen sind, übereinstimmt.

Ganz wie die Amine verhalten sich nun die zugesetzten sauerstoffhaltigen Verbindungen. Ihre Wirkung ist zwar stets geringer als die der analog gebauten NH-haltigen Stoffe, aber beide Stoffklassen werden durch dieselben Veränderungen der Moleküle in gleicher Weise beeinflusst und die sauerstoffhaltigen Substanzen können an Wirksamkeit anders konstituierte NH-haltige Verbindungen durchaus übertreffen. Das zeigen z. B. die aliphatischen Alkohole, die wesentlich stärker inaktivierend wirken als p-Chloranilin. Ersetzt man in ihnen aber das aliphatische Radikal durch Phenyl,

[1]) Vgl. E. Hertel und K. Schneider, Z. physikal. Ch. (A) 151, 413. 1930.

so sinkt die Wirkung, wie die Messungen mit Phenol zeigen, ausserordentlich herab.

Etwa den gleichen Effekt wie die aliphatischen Alkohole hat Äthyläther. Auch bei den Äthern verringert, wie der Versuch mit Anisol zeigt, der Ersatz des einen Alkyls durch Phenyl die inaktivierende Wirkung, d. h. die Tendenz zur Verbindung mit der Säure. Die gleiche Umwandlung des zweiten Alkyls ist dagegen, wie die Messung mit Diphenyläther zeigt, ohne erkennbaren Einfluss.

Zwischen den genannten Verbindungen steht in seiner Wirksamkeit das Wasser, das etwa den gleichen Einfluss wie Tribromanilin hat. Sein Vergleich mit den aliphatischen Alkoholen und dem Diäthyläther zeigt, dass der Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch Alkyl die Wirksamkeit als Zusatz sehr steigert, der Ersatz des zweiten sie aber sogar um ein Geringes schwächt.

Den grossen Einfluss des Ersatzes einer Alkylgruppe durch Phenyl und die Einflusslosigkeit der gleichen Umformung an einer zweiten Alkylgruppe finden wir wieder bei den Ketonen. Aceton und Menthon wirken von ihnen am stärksten inaktivierend. Der Einfluss des Acetophenons ist wesentlich geringer, dagegen der des Benzophenons dem des gemischt aliphatisch-aromatischen Ketons gleich.

Dass auch Benzoesäure inaktivierend wirkte, war zu erwarten, da die Carboxylgruppe zwei Sauerstoffatome enthält und sich die Existenz der Verbindungen von Säuren untereinander aus zahlreichen Versuchen ergibt[1]). Überraschend ist aber doch die Stärke der Wirkung.

Die nach (4) berechneten K''-Werte für die Gleichgewichte zwischen den 0·02 mol. Zusätzen und der Säure sind in Tabelle 12, f angegeben. Ihr Vergleich mit denen für dieselben Zusätze in 0·002 mol. Lösungen (Tabelle 10, f wiederholt in Tabelle 12, g) zeigt, dass die K''-Werte von der Konzentration nicht unabhängig und bei den stark wirkenden Zusätzen für die höhere Konzentration grösser sind, als für die niedrige. Die Formel (4) kann also nicht ganz den Tatsachen entsprechen, der Grund der Abweichung aber mannigfaltig sein und in der Assoziation der Säure, der Zusätze, der Salze usw. liegen.

Vielleicht steht aber auch die Menge der von einem Zusatz gebundenen Säure zu diesem nicht im Verhältnis 1 : 1. Das lassen

---

[1]) A. Hantzsch, Z. physikal. Ch. **61**, 257. 1908. H. Stobbe und R. Haertel, Lieb. Ann. **370**, 99. 1909. C. Drucker und R. Kassel, Z. physikal. Ch. **76**, 367. 1911. J. Kendall, J. Am. chem. Soc. **43**, 1826. 1921.

die folgenden Versuche als möglich erscheinen, die zeigen, dass 1 Mol *s*-Collidin mehr als 1 Mol Trichloressigsäure inaktiviert. Eine Lösung die an Säure, Indicator und Collidin 0·002 mol. ist, hat die Absorption der Indicatorbase, die gleiche, nur mit der halben Konzentration an

Tabelle 13. Lösungsmittel: Benzol. *p*-Dimethylaminoazobenzol: 0·002 Mol/Liter.

λ in mμ	571	553	536	521
	log ε			
s-Collidin 0·002 mol. Trichloressigsäure 0·002 norm.	0·5831	1·2973	1·9103	2·4316
s-Collidin 0·001 norm. Trichloressigsäure 0·002 norm.	2·1876	2·4954	2·5896	2·7548
	Prozente des Methylgelbs, die in Salz übergeführt sind			
s-Collidin 0·002 mol. Trichloressigsäure 0·002 norm.	0	0	0	0
s-Collidin 0·001 norm. Trichloressigsäure 0·002 norm.	0·57	0·63	0·66	0·66

Tabelle 14.

Zusatz	Lösungsmittel: Benzol	Benzol	Hexan
	Methylgelb 0·002 mol., Trichloressigsäure 0·002 norm., Zusatz 0·02 mol.	Menthon 0·5 mol., Trichloressigsäure 0·5 norm., Zusatz 0·5 mol.	Diazoessigester 0·1 mol., Trichloressigsäure 0·1 norm., Zusatz 0·1 mol.
Phenol	0	8·4	—
Anisol	5·8	8·8	—
Diphenyläther	6·3	1·8	—
Diphenylamin	7·5	—	—
Tribromanilin	8·3	—	—
Wasser	11·8	—	—
Benzophenon	14·0	26·2	30·0
Acetophenon	14·2	33·0	41·0
Benzoesäure	22·5	—	—
Menthon	36·0	38·4	47·0
Aceton	40·0	38·2	45·0
p-Chloranilin	53·5	—	—
Äther	55·5	52·0	55·0
Methylalkohol	60·0	—	—
Äthylalkohol	67·0	—	47·0
Octylalkohol	—	—	46·0
Anilin	89·3	—	—

Collidin, hat geringere Extinktionswerte, als einer Salzbildung zwischen 1 Mol Säure und 1 Mol Collidin entsprechen würde. Interpoliert man mit Hilfe von Fig. 4, so ergibt sich, dass 78 % der Säure vom Collidin gebunden sind, d. h. von 1 Mol Base über $1^1/_2$ Mol der Säure. Diese Erscheinung wurde von A. WEISSBERGER schon früher beschrieben und vermutet, dass ein kolloidal gelöstes Salz des *s*-Collidins mit der Trichloressigsäure weitere Säure adsorbiert[1]).

Mahnen diese Ergebnisse dazu, die quantitativen Schlüsse aus den oben berichteten Messungen nicht zu weit zu treiben, so zeigt die Tabelle 14, in der die Verringerung der wirksamen Säure in Prozenten angegeben ist doch, dass sich die Zusätze nach ihrer Wirkung bei der Reaktion des Diazoessigesters, bei der Inversion des *l*-Menthons und bei der Salzbildung des Methylgelbs mit Trichloressigsäure im grossen ganzen in der gleichen Reihenfolge anordnen, obwohl die Konzentrationsbedingungen ausserordentlich verschieden sind und auch die Lösungsmittel variieren. Es kann danach nicht mehr bezweifelt werden, dass die Wirkung der Zusätze bei allen drei Prozessen an die Säure geknüpft ist.

Die Auffassung von dem Mechanismus dieser Wirkung, nach der sich zwischen der Säure und den Zusätzen Verbindungen bilden, bestätigen die in Tabelle 15 berichteten Molekulargewichtsbestimmungen.

Es wurde zunächst der Schmelzpunkt der 0·1 norm. benzolischen Trichloressigsäure ermittelt und dann wurden zu dieser Lösung die angegebenen Zusätze in den in Spalte 2 verzeichneten Konzentrationen gegeben. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen gegenüber dem reinen Benzol ergaben sich die Werte „M.G. gef.“, aus denen gegenüber der 0·1 norm. Säure die Werte „M.G. gef. d. Zus.“.

Die gefundenen Molekulargewichte liegen durchweg höher als ohne die Bildung von Verbindungen zwischen Säure und Zusätzen zu erwarten wäre. Ein grobes Mass für die Affinitäten dieser Vorgänge sind die Quotienten $\frac{\text{„M.G. gef. d. Zus.“}}{\text{„M.G. ber. d. Zus.“}}$. Sie steigen im allgemeinen mit der inaktivierenden Wirkung der Zusätze an. Die Abweichungen bei Phenol und Benzoesäure erklären sich zwanglos mit der hohen Assoziation dieser Stoffe.

Schliesslich darf noch die Frage nach der Natur der Verbindungen der Zusätze mit der Säure gestellt werden. Darüber,

[1]) Loc. cit., S. 32.

Tabelle 15. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol. Konzentration der Trichloressigsäure: 0·1 norm.

Zusatz	Konz. des Zusatzes 10^3	M.G. ber. der Zusätze	M.G. gef.	M.G. gef. der Zusätze	M.G. gef. d. Zus. / M.G. ber. d. Zus.
Diphenyläther . . .	1·48	170	387	176	1·03
Anisol	1·40	108	330	119	1·09
	1·60		328	117	
Tribromanilin . . .	1·50	330	587	376	1·14
Benzophenon . . .	1·50	182	525	314	1·72
Acetophenon . . .	1·47	120	439	228	1·88
	1·61		430	219	
Phenol	1·58	94	401	190	2·02
Menthon	1·57	154	520	309	2·01
Aceton	1·36	58	350	139	2·29
	1·64		338	127	
Äther	1·39	74	387	177	2·30
	1·57		375	164	
Benzoesäure	1·50	122	542	331	2·71
Diphenylamin . . .	1·50	169	735	524	3·10
Methylalkohol . . .	1·35	32	332	121	3·58
	1·81		319	108	
Äthylalkohol . . .	1·42	46	388	178	3·77
	1·83		380	169	

dass diejenigen der Amine Oniumsalze sind, dürfte kein Zweifel bestehen. Es ergibt sich aus unseren Untersuchungen aber auch kein Anhalt, die übrigen Säure-Zusatz-Verbindungen für etwas anderes zu halten. Für die Oniumsalznatur derjenigen der sauerstoffhaltigen Zusätze spricht besonders die den Aminen ähnliche Wirksamkeit und deren Veränderung durch Substitutionen, d. h. die Verknüpfung der Wirksamkeit mit der elektrochemischen Natur.

Zur Ausführung der Messungen

wurde für den sichtbaren Teil des Spektrums das Spektralphotometer nach König-Martens[1]) benutzt. Als Lichtquelle diente eine Uviollampe von Schott & Gen. oder eine Osram-Projektionslampe mit einem Verbrauch von 500 Watt. Die Lichtstärke wurde so hoch gewählt, um ein genügend helles Gesichtsfeld auch bei geringen Spaltöffnungen zu erzielen, denn die letzteren waren zur Erzielung spektral reinen Lichtes möglichst klein zu halten. Die Breite des Objektivspaltes betrug 0·05 bis 0·1 mm, nur bei Messungen im Violett musste sie wegen der Lichtstärke auf 0·2 mm

[1]) F. Martens und F. Grünbaum, Ann. Physik (4) **12**, 984. 1903. Hersteller: F. Schmidt & Haensch, Berlin.

erweitert werden; der Okularspalt war etwa 0·25 mm breit. Eine Nachprüfung der mit kontinuierlichem Licht gemessenen Werte mit monochromatischem Licht ergab keine wesentlichen Verschiedenheiten.

Die Eichung des Apparats geschah durch mit Wasserstoff und Helium gefüllte GEISSLER-Röhren und mit der Uviollampe.

Um die Temperatur der zu messenden Lösungen konstant zu halten, wurden die Träger für die Absorptionsröhren durch einen diese eng umschliessenden Kasten ersetzt, durch den Wasser aus einem Thermostaten gepumpt wurde. Die Temperatur des Hohlraums für die Absorptionsröhren wurde durch ein in zehntel Grade geteiltes Thermometer kontrolliert und zeigte keine grösseren Schwankungen als ± 0·2° um 20°.

Als Absorptionsgefässe dienten Röhren mit Schraubverschluss von 12 bis 2 cm Länge, die mit der Schublehre kontrolliert wurde. Die Schichtdicken unter 2 cm wurden durch Einlegen von SCHULTZschen Klötzen von 10 und 19 mm Dicke hergestellt. Ihre Stärken wurden mittels der Mikrometerschraube geprüft.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise nach dem Vertauschverfahren ausgeführt, wobei die eine Röhre mit dem Lösungsmittel und dem Zusatz gefüllt war. Für jeden Winkelwert wurde aus zwölf Ablesungen das Mittel genommen. Die Genauigkeit der einzelnen ε-Werte hängt von ihrer Lage im Spektralgebiet ab. Während die Fehlergrenze der ε-Werte im Gebiet von $\lambda = 495$ bis 560 mμ ± 1% beträgt, lässt sich im Wellenlängenbereich $\lambda = 495$ bis 470 mμ nur eine Genauigkeit von ± 3%, und im Violett und Rot nur noch eine solche von ± 5% erreichen[1]).

Zu den Messungen im Ultraviolett wurde ein HILGER-Spektrograph verwendet unter Anwendung der Sektormethode nach G. SCHEIBE[2]). Als Lichtquelle diente eine Eisenfunkenstrecke. Die Spektren wurden also mit intermittierendem Licht erzeugt, so dass Bedenken wegen der Verwendung des Sektors wegfallen. Der Lichtdurchlass wurde von 40% bis auf 3·9% geschwächt. Die Tourenzahl des Sektors betrug etwa 250 Umdrehungen in der Minute.

Benzol zu Molekulargewichtsbestimmungen (Kahlbaum) wurde über Natrium getrocknet und von erneut hineingepresstem Natrium in eine Kappenflasche abdestilliert.

Hexan aus Petroleum (Kahlbaum) wurde mehrere Tage mit erneuerter rauchender Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Wasser, Natronlauge, alkalischer und schwefelsaurer Permanganatlösung ausgeschüttelt und schliesslich wiederholt mit Wasser gewaschen. Es wurde dann wie das Benzol getrocknet und destilliert[3]).

Chloroform (Kahlbaum) wurde mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wiederholt mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Es wurde hierauf im Kohlendioxydstrom aus einer schwarz verkleideten Apparatur von etwas Carbonat in eine braune Kappenflasche destilliert und unter Kohlendioxyd aufbewahrt.

---

[1]) A. THIEL, A. DASSLER und F. WÜLFKEN, Über Azoindicatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot. Berlin 1924. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1330. 1924. **59**, 1321. 1926. RÖSSLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2608. 1926. [3]) H. LEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 523. 1926. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 212. 1927.

Trichloressigsäure wurde im Vakuum in einer Glasschliffapparatur destilliert und die Fraktionen konstanten Siedepunktes zu den Untersuchungen verwendet. Sie wurde in braunen Pulverflaschen, in die die Säure direkt hineindestilliert wurde, im Exsiccator über Pentoxyd aufbewahrt.

Dimethylaminoazobenzol (Kahlbaum) wurde aus etwa 50% igem Alkohol bis zur optischen Konstanz umkristallisiert. Smp. 117°.

Sämtliche als Zusätze verwendeten Präparate wurden nach den entsprechenden Vorschriften sorgfältig gereinigt und geprüft und dabei besonders auf Ausschluss von Feuchtigkeit geachtet.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde von den genau eingestellten Lösungen der Komponenten ausgegangen, die im erforderlichen Verhältnis zusammengegeben wurden.

Dimethylaminoazobenzol und ebenso die Zusatzstoffe wurden zu den verschiedenen Konzentrationen abgewogen und zu Stammlösungen aufgefüllt, die in Kappenflaschen aufbewahrt wurden.

Die Trichloressigsäure wurde ungefähr abgewogen, nochmals über Pentoxyd im Vakuum getrocknet und zu einer Stammlösung aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden bestimmte Mengen in Wasser pipettiert, mit Methylorange titriert und die Urlösung dann auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. III[1]).

Über die Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve[2]).

Von

F. O. Koenig.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 8. 31.)

Die Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve von 1·00 mol. KNO_3 (+ einer Spur HNO_3) wird zwischen 9·3° und 55° C experimentell bestimmt. Die aus dem experimentellen Ergebnis berechneten Temperaturveränderlichkeiten des Maximums und des für die Hg-Salzadsorption massgebenden ersten Differentialquotienten werden beschrieben. Die gefundenen Tatsachen lassen sich — mit Ausnahme der Horizontalverschiebung des Maximums, wobei die Dipolanteile des Galvanipotentials eine Rolle spielen — alle durch die Abnahme der Adsorption des Hg-Salzes und des Fremdelektrolyts mit steigender Temperatur erklären.

1. Die Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve von 1·00 mol. KNO_3.

Um über den Einfluss der Temperatur auf die elektrolytische Doppelschicht Aufschluss zu geben, scheint die Untersuchung der Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve eine vielversprechende Methode. Ausser den unter S. 103 erwähnten Messungen Gouys von dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Grenzflächenspannung $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$[3]) war zu Beginn vorliegender Arbeit nur bekannt, dass die Temperaturveränderlichkeit klein ist[4]). Daher wurden mit der in der II. Mitteilung beschriebenen Apparatur einige Elektrokapillarkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen[5]).

---

[1]) Die Mitteilungen I und II dieser Reihe sind in dieser Zeitschrift erschienen: (A) **154**, 421 und 454. 1931. In vorliegender Arbeit werden sie als I und II zitiert.
[2]) Die hier bezüglich der Temperaturveränderlichkeit zu berichtenden Ergebnisse sind schon auszugsweise veröffentlicht worden (O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929).
[3]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (8) **9**, 138. 1906.
[4]) P. Kandikow, J. Russ. Ges. [phys.] **45**, 207. 1913, zitiert in Chem. Ztrblt. **1913**, II, 1541.
[5]) In II auch ausführliche Beschreibung der Versuchsmethodik.

Da die Elektrokapillarkurve von 1·00 mol. KNO_3 für $m_{Hg_2(NO_3)_2} \leq$ etwa $6 \cdot 10^{-3}$ höchstwahrscheinlich einwandfrei ist [wenigstens bei Zimmertemperatur[1])], so wurde zur Untersuchung zunächst eine Lösung von der Zusammensetzung:

1·00 mol. $KNO_3 +$ 0·00545 mol. $Hg_2(NO_3)_2 +$ 0·0064 mol. HNO_3

verwendet; diese Lösung sei im folgenden immer als Lösung 1 be-

Tabelle 1.

9·3°		25°		40°		55°	
E^P Volt	σ^P [2]) Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹
− 0·012	267·2	− 0·010	272·6	− 0·010	275·0	− 0·010	276·6
0·000	277·9	0·000	280·6	0·000	281·8	0·000	281·9
+ 0·012	284·9	+ 0·010	285·6	+ 0·010	286·0	+ 0·010	285·8
0·074	305·1	0·064	302·6	0·064	302·6	0·063	302·2
0·128	319·7	0·128	320·0	0·117	317·1	0·117	316·5
0·191	334·8	0·191	335·0	0·179	332·0	0·170	329·4
0·245	346·5	0·244	346·4	0·244	345·9	0·231	342·7
0·298	356·9	0·298	356·7	0·297	356·3	0·297	355·3
0·352	366·4	0·352	366·2	0·351	365·6	0·350	364·6
0·406	375·0	0·405	374·7	0·404	374·1	0·403	373·1
0·459	382·9	0·459	382·5	0·458	381·8	0·457	380·8
0·513	389·9	0·512	389·5	0·511	388·9	0·510	387·6
0·566	396·4	0·565	395·8	0·565	395·1	0·563	393·9
0·620	402·1	0·618	401·5	0·618	400·6	0·617	399·5
0·674	407·2	0·672	406·5	0·672	405·5	0·670	404·3
0·727	411·6	0·726	410·8	0·726	409·7	0·724	408·2
0·781	415·3	0·779	414·5	0·779	413·2	0·762	410·7
0·835	418·3	0·818	416·6	0·803	414·4	0·807	413·0
0·859	419·4	0·857	418·2	0·817	415·1	0·819	413·6
0·874	419·9	0·872	418·8	0·833	415·8	0·831	414·0
0·889	420·4	0·887	419·2	0·847	416·4	0·846	414·6
0·904	420·8	0·902	419·5	0·862	416·9	0·860	415·0
0·918	421·3	0·916	419·8	0·874	417·2	0·873	415·4
0·930	421·5	0·927	420·1	0·886	417·6	0·884	415·7
0·943	421·7	0·942	420·3	0·901	417·9	0·899	416·0
0·957	421·9	0·955	420·4	0·915	418·2	0·914	416·2
0·972	422·0	0·970	420·5	0·927	418·4	0·926	416·4
0·984	422·1	0·981	420·5	0·939	418·5	0·938	416·4
0·997	422·1	0·994	420·5	0·954	418·6	0·952	416·6

[1]) II, 465. Für Definition der einwandfreien Elektrokapillarkurve siehe I, 443, 432 bis 438.

[2]) Da die σ^P-Werte der Tabelle 1 alle an derselben Stelle derselben Kapillare gemessen werden, enthalten sie alle, wie II, 459 erklärt, den gleichen additiven systematischen Fehler von 0·1 bis 0·2%, der von entsprechender Ungenauigkeit in der Messung der Entfernung h_0 zwischen dem unteren *Hg*-Meniscus und dem Nullpunkt der Glasskala, an der die Änderungen in der *Hg*-Säulenhöhe gemessen wurden, herrührt; die Differenz zweier beliebiger σ^P-Werte der Tabelle 1 ist etwa zehnmal genauer als die einzelnen Werte.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

9·3°		25°		40°		55°	
E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹	E^P Volt	σ^P Dyn · cm⁻¹
1·011	422·0	1·009	420·4	0·969	418·7	0·967	416·6
1·026	421·8	1·023	420·1	0·981	418·6	0·979	416·5
1·037	421·7	1·034	420·0	0·993	418·5	0·991	416·4
1·050	421·4	1·048	419·7	1·008	418·4	1·006	416·2
1·065	421·1	1·062	419·4	1·022	418·2	1·021	416·0
1·079	420·6	1·077	418·9	1·035	418·0	1·033	415·8
1·091	420·2	1·089	418·5	1·046	417·7	1·045	415·5
1·103	419·8	1·102	418·0	1·061	417·4	1·059	415·2
1·118	419·2	1·116	417·4	1·076	416·9	1·074	414·7
1·145	418·1	1·142	416·2	1·088	416·5	1·086	414·3
1·172	416·5	1·169	414·7	1·100	416·1	1·098	413·9
1·219	414·0	1·208	412·4	1·129	414·8	1·127	412·7
1·265	410·1	1·262	408·6	1·154	413·7	1·151	411·5
1·318	405·4	1·315	404·1	1·207	410·6	1·207	408·6
1·372	400·3	1·369	399·1	1·261	406·8	1·258	405·0
1·426	394·6	1·423	393·6	1·314	402·5	1·311	400·8
1·479	388·4	1·476	387·5	1·368	397·6	1·363	396·1
1·533	381·6	1·530	381·1	1·421	392·3	1·417	390·9
1·587	374·4	1·583	374·0	1·475	386·4	1·470	385·2
1·640	366·7	1·637	366·5	1·528	380·1	1·523	379·0
				1·582	373·3	1·577	372·4
				1·635	365·9	1·630	365·3
$\sigma^{P_{max}} = 422·1$		$\sigma^{P_{max}} = 420·5$		$\sigma^{P_{max}} = 418·7$		$\sigma^{F_{max}} = 416·6$	
$E^{P_{max}} = 0·987 \pm 0·001$ [1]		$E^{P_{max}} = 0·977 \pm 0·001$		$E^{P_{max}} = 0·969 \pm 0·001$		$E^{P_{max}} = 0·962 \pm 0·001$	

zeichnet. Tabelle 1 enthält die bei $l = 0·04$ cm aufgenommenen σ^P–E^P-Kurven dieser Lösung bei 9·3°, 25°, 40° und 55° C [2]).

Nach Beendigung der Messung, die 10 Tage dauerte und in der Reihenfolge steigender Temperaturen ausgeführt wurde, wurde bei 25° in dem Gebiet $0·774 \leq E^P \leq 0·964$ die Kurvenbestimmung wiederholt. Das Resultat stimmte mit der in Tabelle 1 (zweite Spalte) angegebenen Kurve innerhalb der 0·1 bis 0·2‰ betragenden Fehler-

[1]) Die $E^{P_{max}}$-Werte werden durch möglichst genaues Auftragen der Kurven in grossem Massstab, Halbierung der zur E^P-Achse parallelen Sehnen und Extrapolation der so erhaltenen „Durchmesser" bestimmt.

[2]) l = Entfernung zwischen unterem *Hg*-Meniscus und Kapillarenspitze im Kapillarelektrometer. σ^P = im Kapillarelektrometer gemessene Grenzflächenspannung. E^P = angelegtes Potential, falls als Bezugselektrode Quecksilber in Berührung mit der Versuchslösung verwendet wird. Wird als Bezugselektrode die Kalomelnormalelektrode (N.E.) benutzt, so wird das angelegte Potential mit E^P_{Kal} bezeichnet. Diese Formelzeichen sowie alle übrigen der vorliegenden Arbeit sind die gleichen wie in I und II.

grenze der Einzelmessung überein. Hierdurch wurde sichergestellt, dass die beobachteten Effekte nicht durch irgendwelche unbekannte irreversible Änderungen im System hervorgerufen werden.

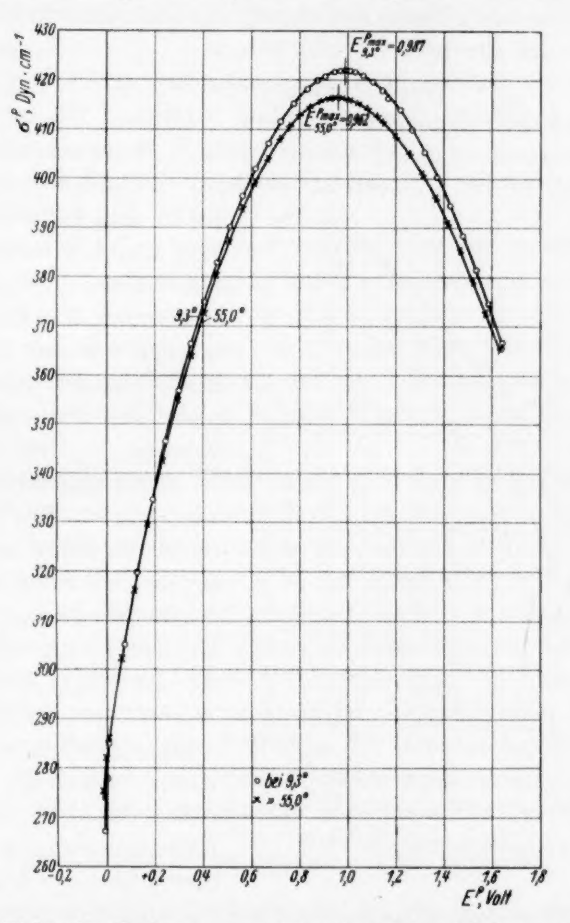


Fig. 1. Die Elektrokapillarkurve von 1·00 mol. KNO_3 + 0·00545 mol. $Hg_2(NO_3)_2$ + 0·0064 mol. HNO_3 bei 9·3° und 55·0° C.

Zur weiteren Prüfung wurde eine aus *Hg* in Berührung mit der Versuchslösung bestehende Kontrollelektrode vor Beginn der Messung gegen die N.E. gemessen[1]). Es ergab sich

$$(\Delta\varphi_v - \Delta\varphi_{\mathrm{Kal}})_{25^\circ} = 0{\cdot}4171 \text{ Volt.}$$

[1]) II, 460 bis 461.

Diese Kontrollelektrode wurde dann während der ganzen Messperiode im Thermostaten aufgehoben, wo sie denselben Temperaturveränderungen unterworfen war, wie das Elektrodengefäss des Kapillarelektrometers. Nach Beendigung der kapillarelektrischen Messung ergab sich für die Kontrollelektrode:

$$(\varDelta\varphi_{1v} - \varDelta\varphi_{\mathrm{Kal}})_{25^\circ} = 0{\cdot}4172 \text{ Volt},$$

eine hinreichende Konstanz.

Zur Veranschaulichung des in Tabelle 1 enthaltenen Ergebnisses sind die Kurven für 9·3° und 55° in Fig. 1 aufgetragen. Die Kurven für 25° und 40° sind dort nicht aufgetragen[1]), weil sie bei der notwendigen Kleinheit des Massstabes die Figur unklar machen würden; sie liegen in der richtigen Reihenfolge zwischen den zwei gezeichneten Kurven.

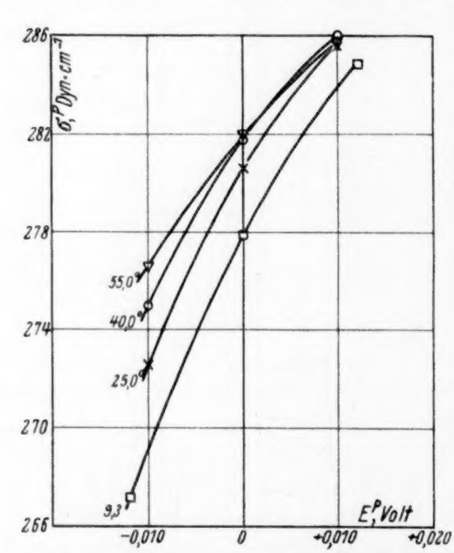


Fig. 2. Die Temperaturveränderlichkeit der Elektrokapillarkurve am unteren Ende des aufsteigenden Astes, wo $\frac{\partial \sigma^P}{\partial T} > 0$ ist.

Mit steigender Temperatur wird die ganze Kurve verflacht (dies wird unten an Hand der ersten Differentialquotienten deutlicher gezeigt) und das Maximum wird nach links (in die Richtung kleinerer E^P-Werte) verschoben. Gleichzeitig wird σ^P längs der ganzen Kurve erniedrigt, mit Ausnahme des in der Nähe des Anfangspunktes ($E^P = 0$) gelegenen Gebietes, in dem σ^P erhöht wird; folglich kreuzen sich immer die aufsteigenden Äste zweier zwischen 9·3° und 55° bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven. Diese Erhöhung von σ^P mit T zeigt deutlicher Fig. 2, wo die ersten drei Punkte der vier Kurven der Tabelle 1 in grösserem Massstab aufgezeichnet sind. Fig. 2 zeigt auch, dass die fragliche Erhöhung mit steigender Temperatur abnimmt: bei $E^P = 0{\cdot}010$ Volt hat sich die Kurve

[1]) Das die Maxima umfassende Gebiet dieser vier Kurven befindet sich in grösserem Massstab aufgetragen bei O. Koenig und E. Lange (Z. Elektrochem. 35, 693. 1929, dort Fig. 3).

für 55° mit der für 40° schon gekreuzt, während sich die Kurven für 25° und 9·3° erst bei viel höheren E^P-Werten kreuzen (bei $E^P =$ etwa 0·2 Volt).

Diese Ergebnisse wurden durch Bestimmung der $\sigma^P - E^P$-Kurven der Lösung:

$$1{\cdot}00 \text{ mol. } KNO_3 + 0{\cdot}0034 \text{ mol. } Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}006 \text{ mol. } HNO_3$$

bei 25° und 50° qualitativ und quantitativ bestätigt. Ausserdem wurden auch die $\sigma^P - E^P$-Kurven der Lösung:

$$0{\cdot}08 \text{ mol. } KNO_3 + 0{\cdot}0005 \text{ mol. } Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}0005 \text{ mol. } HNO_3$$

bei 10°, 25° und 40°, und der Lösung:

$$0{\cdot}08 \text{ mol. } KNO_3 + 0{\cdot}005 \text{ mol. } Hg_2(NO_3)_2 + 0{\cdot}005 \text{ mol. } HNO_3$$

bei 9·7° und 25° aufgenommen, wobei sich auch mit steigendem T eine zunehmende Verflachung der Kurve, eine Linksverschiebung des Maximums und eine Erhöhung von σ^P in der Nähe von $E^P = 0$ zeigten. Da indessen die $\sigma^P - E^P$-Kurven der zwei letztgenannten Lösungen nicht einwandfrei sind[1]), so sei auf eine Wiedergabe der Messergebnisse hier verzichtet.

Von den erwähnten Effekten sei zunächst die bei $E^P = 0$ festgestellte Erhöhung von σ^P mit T (Fig. 2) diskutiert. Ein positiver Temperaturkoeffizient der Grenzflächenspannung ist bereits an anderen Systemen gefunden worden, z. B. an konzentrierteren wässerigen Anilin- und Phenollösungen gegen ihre Dämpfe[2]), sowie an den Grenzflächen Wasser—Äther[3]) und Wasser—Triäthylamin[4]). Nach Freundlich[5]) rührt in diesen Fällen die Erscheinung von einer Abnahme der Adsorption mit zunehmendem T her, wodurch nach dem Gibbsschen Adsorptionssatz eine Erhöhung der Grenzflächenspannung angestrebt wird, der die zunehmende thermische Bewegung entgegenarbeitet; ist aber die Abnahme der Adsorption stark genug, so überwiegt ihr Einfluss und $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ ist positiv. Diese Erklärung dürfte auch im vorliegenden Falle die richtige sein, da, wie S. 110 ersichtlich, die Hg-Salzadsorption mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar sehr viel stärker am unteren Ende des aufsteigenden Astes als sonstwo längs der Elektrokapillarkurve. In diesem Falle erscheint auch

[1]) II, 465ff., vgl. aber S. 103, Anm. 2 vorliegender Mitteilung. [2]) R. P. Worley, J. chem. Soc. London **105**, 264. 1914. [3]) G. N. Antonow, J. Chim. physique **5**, 372. 1907. [4]) G. L. R. Morgan und W. V. Evans, J. Am. chem. Soc. **39**, 2151. 1917. [5]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 105. Leipzig 1923.

folgende kinetische Deutung, die natürlich nur als eine Spezialisierung der allgemeinen FREUNDLICHschen Überlegung anzusehen ist, besonders einleuchtend: σ^P ist hauptsächlich bedingt durch die entgegengesetzten Wirkungen von a) den chemischen Anziehungskräften der (stöchiometrisch gesprochen) neutralen Atome und Moleküle in der Grenzschicht und b) dem elektrostatischen Abstossungsdruck, der von den gleichnamigen Ladungen der adsorbierten Ionen und Moleküle, die dipolartig am Aufbau der Grenzschicht teilnehmen, parallel zur Grenzfläche ausgeübt wird. Steigt die Temperatur, so nimmt infolge der zunehmenden thermischen Bewegung der Faktor a) ab, wodurch einerseits eine Verminderung von σ^P angestrebt wird. Andererseits wird aber, mit steigendem T, Γ_S und infolgedessen der elektrostatische Flächendruck b) kleiner, was allein eine Erhöhung von σ^P zur Folge hätte, und zwar am stärksten gerade dort, wo Γ_S am grössten ist, nämlich am unteren Ende des aufsteigenden Astes (S. 110)[1]. Gerade dort kann folglich der Einfluss des Faktors b) überwiegen und ein positives $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial T}\right)_{E^P}$ zustande kommen. Hat aber — durch Zunahme von T oder Abnahme der Hg-Salzmolarität (d. h. Zunahme von E^P) — Γ_S genügend abgenommen, so überwiegt der Einfluss des Faktors a), wodurch nicht nur das negative $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial T}\right)_{E^P}$ längs des grössten Teils der σ^P—E^P-Kurve erklärt wird, sondern auch die erwähnte Abnahme des positiven $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial T}\right)_{E^P}$ mit steigender Temperatur im Anfangsgebiet.

2. Die Temperaturveränderlichkeit des Depolarisationsstromes.

Der bei der Aufnahme aller Kurven gleichzeitig gemessene Depolarisationsstrom I stieg mit der Temperatur immer beträchtlich an: bei den Kurven der Tabelle 1 war I bei 55° etwa dreimal so gross wie bei 9·3°. Dies Verhalten hängt höchstwahrscheinlich zum Teil mit der Zunahme der Beweglichkeit der den Depolarisationsstrom hauptsächlich tragenden H^+-Ionen und der Diffusionsgeschwindigkeit der aus der Kapillare hinausdiffundierenden H_2-Moleküle[2]) zusammen.

[1]) Auch von den in der Grenzschicht senkrecht zur Hg-Fläche orientierten Lösungsmitteldipolen wird ein elektrostatischer Flächendruck erzeugt, der, wie der von den Ionen herrührende, mit zunehmendem T abnehmen müsste und so zu einem positiven $\frac{\partial \sigma^P}{\partial T}$ beitragen würde. [2]) F. O. KOENIG, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 38. 1931.

3. Die Temperaturveränderlichkeit der maximalen Grenzflächenspannung $\sigma^{P_{max}}$.

Aus den in Tabelle 1 angegebenen $\sigma^{P_{max}}$-Werten der Lösung 1 sowie den am angeführten Orte[1]) zusammengestellten $\sigma^{P_{max}}$-Werten der erwähnten Lösung:

$0\cdot08$ mol. $KNO_3 + 0\cdot0005$ mol. $Hg_2(NO_3)_2 + 0\cdot0005$ mol. HNO_3[2])

errechnen sich folgende Werte für die Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$:

Tabelle 2.

m_{KNO_3}	t° C	$\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$ Dyn · cm⁻¹ · Grad⁻¹
1·00	25·0	−0·11
1·00	40·0	−0·13
0·08	17·5	−0·15
0·08	32·5	−0·17

Das negative $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$ nimmt also mit steigender Temperatur numerisch zu, mit steigender KNO_3-Molarität numerisch ab. Letzterer Effekt ist mit dem Ergebnis Gouys im Einklang, der durch Messung der (mittleren) $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$-Werte zwischen 12° und 52° C einer Reihe von wässerigen Elektrolytlösungen[3]) zeigte, dass mit abnehmender Kapillaraktivität der Lösung $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$ negativer wird und einem Grenzwert von $-0\cdot17$ Dyn · cm^{-1} · Grad^{-1} zustrebt; dabei kann die Abnahme der Kapillaraktivität sowohl durch Übergang zu einem weniger kapillaraktiven Elektrolyten gleicher Konzentration, wie auch durch Verminderung der Konzentration des vorhandenen Elektrolyten bewirkt werden.

Die Veränderlichkeit von $\frac{\partial \sigma^{P_{max}}}{\partial T}$ mit Kapillaraktivität und Konzentration des Fremdelektrolyts und mit der Temperatur wird wieder auf Grund der Freundlichschen Überlegung (S. 101) erklärt: $\sigma^{P_{max}}$

[1]) O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 693. 1929, dort Tabelle 1. [2]) Die $\sigma^{P_{max}}$-Werte dieser Lösung sind von l unabhängig, scheinen also einwandfrei zu sein, trotzdem dies von der ganzen σ^P—E^P-Kurve nicht gilt: I, 450, Anmerkung 3. [3]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (8) **9**, 136. 1906. Gouy gibt dort σ^P nicht in Dyn · cm^{-1} an, sondern in relativen Einheiten, derart, dass 1000 dieser Einheiten = 426·7 Dyn · cm^{-1} ist.

ist von der Adsorption des Fremdelektrolyts abhängig; mit zunehmender Temperatur nimmt aber diese Adsorption ab, wodurch an sich eine Vergrösserung von $\sigma^{P_{\max}}$ angestrebt wird, der die zunehmende thermische Bewegung entgegenarbeitet, die in diesem Falle auch überwiegt; der erhöhende Faktor fällt aber um so mehr ins Gewicht, je grösser die Adsorption ist, also je grösser Kapillaraktivität und Konzentration und je kleiner Temperatur sind. Hieraus lässt sich weiter schliessen: Da — wie aus dem Verhalten von $\sigma^{P_{\max}}$ hervorgeht — die Fremdelektrolytadsorption mit steigendem T abnimmt, so wird bei diesem wie bei anderen Adsorptionsvorgängen Wärme entwickelt.

4. Die Horizontalverschiebung des Maximums mit der Temperatur $\frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T}$.

Aus den Daten der Tabelle 1 berechnet sich für die Lösung 1 bei 25° C:

$$\frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T} = -0{\cdot}0006 \text{ Volt} \cdot \text{Grad}^{-1}.$$

Der befriedigenden molekulartheoretischen Deutung von $\frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T}$ stehen indessen heute noch so viele ungelöste Probleme im Wege, dass im folgenden nur kurz auf die Schwierigkeiten hingewiesen sei.

Für die einwandfreie Elektrokapillarkurve gilt:

$$E^P = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P$$

und folglich für die Temperaturveränderlichkeit des Maximums:

$$\frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_v}{\partial T} - \frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T},$$

oder

$$\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_v}{\partial T} - \frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T}. \tag{1}$$

Wäre $\frac{\partial \Delta\varphi_v}{\partial T}$ bekannt, so könnte $\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T}$, das, wie unten ersichtlich, für die Theorie des Galvanipotentials von Interesse ist, berechnet werden. Indessen sind genaue Werte für die Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T}$ absoluter Galvanipotentialsprünge heute noch nicht mit Sicherheit bekannt[1]). Trotzdem dürfte nach den von Lange und Mon-

[1]) Der Grund liegt in dem Auftreten der numerisch unbekannten Überführungswärmen (bei konstanter Temperatur und Konzentration) Q^* der beteiligten Ionen bei den zwei zur Erlangung von $\frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T}$ bis jetzt benutzten Methoden, 1. den

HEIM[1]) ausgeführten Messungen der elektrolytischen PELTIER-Wärmen an Hg-Elektroden von derselben Art, wie die in vorliegender Arbeit (Tabelle 1) verwendete Bezugselektrode, vermutet werden können, dass das in Gleichung (2) einzusetzende $\frac{\partial \Delta \varphi_v}{\partial T}$ positiv ist. Dann ist aber nach Gleichung (1)

$$\frac{\partial \Delta \varphi^{P_{max}}}{\partial T} > 0.$$

Zur Deutung dieses Resultats kann man sich das im Maximum vorhandene $\Delta \varphi$ in drei Teile zerlegt denken:

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_{\text{ion}} + \Delta \varphi_{\text{dip}} + \Delta \varphi_{\text{met}}. \qquad (2)$$

Hier rührt $\Delta \varphi_{\text{ion}}$ von dem in der wässerigen Belegung der Doppelschicht spezifisch und dipolartig adsorbierten Fremdelektrolyt her; diese Adsorption ist durchaus unabhängig von einer etwaigen überschüssigen elektrischen Ladung der wässerigen Phase, da sie auch bei gleichzeitiger Elektroneutralität der wässerigen und der metallischen Phase vorliegen kann. In einer praktisch kapillarinaktiven Lösung ist wahrscheinlich $\Delta \varphi_{\text{ion}} \sim 0$ und damit natürlich auch $\frac{\partial \Delta \varphi_{\text{ion}}}{\partial T} = 0$. In der Lösung eines kapillaraktiven Elektrolyten hat $\Delta \varphi_{\text{ion}}$ dasselbe Vorzeichen wie das aktivere Ion, welches in weitaus den meisten Fällen (auch bei KNO_3) das Anion ist; in diesen Fällen dürfte $\Delta \varphi_{\text{ion}}$ also negativ[2]) sein, und da ferner die Fremdelektrolytadsorption mit steigendem T abnimmt (S. 104), ist das entsprechende $\frac{\partial \varphi_{\text{ion}}}{\partial T} > 0$.

$\Delta \varphi_{\text{dip}}$ kann von an der Hg-Grenzfläche orientierten H_2O-Dipolen herrühren, wäre also auf ähnliche Weise aufgebaut, wie das nach LANGE und MIŠČENKO in der freien H_2O-Oberfläche anzunehmende „Oberflächenpotential“ χ[3]); natürlich ist im allgemeinen $\Delta \varphi_{\text{dip}} \neq \chi$ anzu-

elektrolytischen PELTIER-Wärmen und 2. den elektrolytischen Thermoketten: E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. 48, 1482. 1926. 50, 283, 292. 1928. C. WAGNER, Ann. Physik (5) 3, 670. 1929. (5) 6, 370. 1930. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) 149, 1. 1930. E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) 150, 177. 1930, wozu vgl. B. BRUŽS, Z. physikal. Ch. (A) 155, 392. 1931. Es scheint vieles darauf hinzudeuten, dass die Q^* nicht gross sind (E. LANGE und J. MONHEIM, loc. cit., S. 181), so dass man, wie oben geschehen, wenigstens das Vorzeichen von $\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial T}$ im allgemeinen als bekannt annehmen kann.

[1]) E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) 150, 197. 1930. [2]) Zur Veranschaulichung siehe z. B. das von FRUMKIN wiedergegebene Bild GOUYS von der Ionendoppelschicht im Maximum (Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 254. 1928). [3]) E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) 149, 1. 1930.

nehmen. Es spricht eine ganze Reihe von Tatsachen, vornehmlich die, dass Hg eine grössere Affinität für O hat als für H, dafür, dass im Maximum diese Dipole ihr negatives Ende (O-Ende) dem Hg zukehren. Dann ist $\Delta\varphi_{\mathrm{dip}} < 0$ und, analog dem negativen Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante,

$$\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T} > 0.$$

$\Delta\varphi_{\mathrm{met}}$ schliesslich ist der auf der Hg-Seite der Grenzschicht befindliche Teil des $\Delta\varphi$ und vermutlich durch eine doppelschichtenartige Anordnung von gleichen Mengen von Hg-Ionen und Elektronen hervorgerufen, die ähnlich der das χ in der freien Hg-Oberfläche bildenden Anordnung, aber nicht mit ihr identisch zu sein braucht. Über $\Delta\varphi_{\mathrm{met}}$ selbst ist nichts Sicheres bekannt, nicht einmal das Vorzeichen. Aus der weitgehenden Temperaturunabhängigkeit der glüh- und lichtelektrischen Erscheinungen könnte man jedoch im Einklang mit der Vorstellung von einem entarteten Zustand der Elektronen im Metall in erster Näherung $\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{met}}}{\partial T} = 0$[1]) entnehmen. Dann hätte man nach Gleichung (2):

$$\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{ion}}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{met}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{ion}}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T}.$$

Nach dem Vorhergehenden ist aber in KNO_3-Lösungen höchstwahrscheinlich schon

$$\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{ion}}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T} > 0$$

so dass, soweit sich heute schon beurteilen lässt, das obige Ergebnis $\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T} > 0$ (S. 105) mit den Vorstellungen über den Aufbau des Galvanipotentials im Einklang ist. Diese Erwägungen zeigen auch, wie weit man noch von der Ermittelung von $\Delta\varphi$, d. h. von der Lösung des Problems der absoluten Elektrodenpotentiale, selbst in dem wahrscheinlich noch einfachsten Fall des kapillarelektrischen Maximums, entfernt ist.

---

[1]) Falls es auf unabhängigem Wege möglich wäre, ausser dem Vorzeichen von $\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T}$ auch den numerischen Wert zu erlangen, könnte die Annahme $\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{met}}}{\partial T} = 0$ genauer geprüft werden, und zwar durch Bestimmung von $\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T}$ von praktisch kapillarinaktiven Elektrolytlösungen, wo $\frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{ion}}}{\partial T} = 0$ und folglich $\frac{\partial \Delta\varphi^{P_{\max}}}{\partial T} = \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{dip}}}{\partial T} + \frac{\partial \Delta\varphi_{\mathrm{met}}}{\partial T}$ wäre.

5. Die Temperaturveränderlichkeit des ersten Differentialquotienten $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ längs der Elektrokapillarkurve.

Für einwandfreie Elektrokapillarkurven gilt:

$$\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P} = 2\mathfrak{F}\Gamma_S = e^P.$$

Um über den Gang der Hg-Salzadsorption und der Ladung der Hg-Fläche längs der Elektrokapillarkurve bei verschiedenen Temperaturen Aufschluss zu erhalten, werden daher die $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$-Werte aus den Versuchsdaten der Tabelle 1 näherungsweise berechnet nach der Formel:

$$\frac{\sigma_2^P - \sigma_1^P}{E_2^P - E_1^P} \sim \left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_{E^P = \frac{E_2^P + E_1^P}{2}}.$$

Dabei wurde der Abstand $E_2^P - E_1^P$ meist zu 50 bis 55 Millivolt gewählt. Tabelle 3 enthält die so gewonnenen Zahlenwerte.

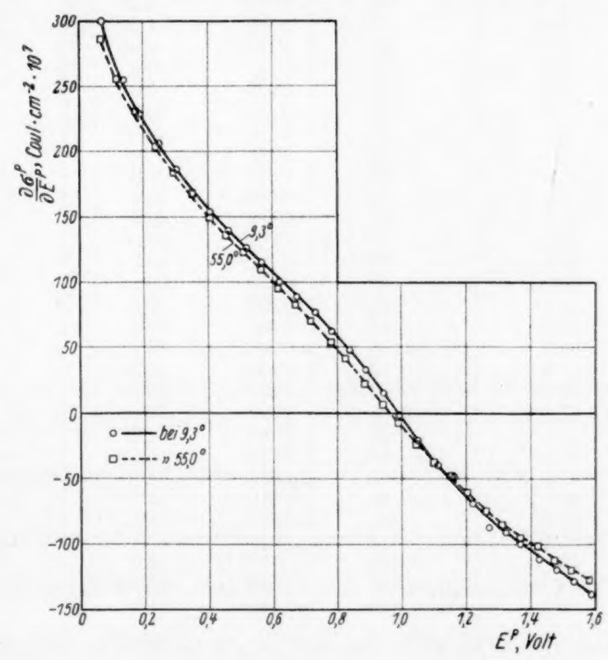


Fig. 3. Der Verlauf des ersten Differentialquotienten $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ längs der Elektrokapillarkurve bei 9·3° und 55·0° C.

Fig. 3 zeigt $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ als Funktion von E^P bei 9·3° und 55°, entspricht also den zwei σ^P—E^P-Kurven der Fig. 1[1]). Die $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$—$E^P$-Kurven bei 25° und 40° liegen in der richtigen Reihenfolge zwischen den zwei in Fig. 3 dargestellten Kurven, sind aber wegen des kleinen Massstabes dort nicht mitgezeichnet.

Fig. 3 zeigt deutlich, dass $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ längs der Elektrokapillarkurve mit steigendem T numerisch kleiner wird, dass also die Elektrokapillar-

Tabelle 3.

9·3°			25°		
E^P Volt	$-\log m_{+\,(\text{approx})}^P$	$\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ Coul · cm^{-2} · 10^7	E^P Volt	$-\log m_{+\,(\text{approx})}^P$	$\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ Coul · cm^{-2} · 10^7
0·000	2·26	741	0·000	2·26	649
0·070	4·76	300	0·069	4·60	292
0·133	7·01	254	0·128	6·59	255
0·187	8·94	229	0·186	8·56	228
0·245	11·0	206	0·245	10·6	203
0·299	12·9	187	0·298	12·3	183
0·352	14·8	168	0·352	14·2	169
0·406	16·8	154	0·406	16·0	153
0·460	18·7	139	0·459	17·8	138
0·513	20·6	126	0·512	19·6	126
0·567	22·5	114	0·565	21·4	113
0·620	24·4	100	0·619	23·2	100
0·674	26·3	89	0·672	25·0	86
0·728	28·2	76	0·726	26·8	74
0·781	30·1	61	0·772	28·4	62
0·835	32·1	47	0·833	30·4	43
0·889	34·0	32	0·880	32·0	30
0·943	35·9	+ 15	0·941	34·1	+ 15
0·997	37·8	− 3	0·995	35·9	− 6
1·050	39·7	− 21	1·048	37·7	− 22
1·111	41·9	− 40	1·109	39·8	− 40
1·161	43·7	− 50	1·155	41·3	− 53
1·219	45·8	− 69	1·216	43·4	− 67
1·269	47·6	− 87	1·262	44·9	− 78
1·319	49·3	− 91	1·316	46·8	− 88
1·372	51·2	− 101	1·369	48·6	− 97
1·426	53·2	− 112	1·423	50·4	− 109
1·480	55·1	− 121	1·477	52·2	− 117
1·533	57·0	− 129	1·530	54·0	− 126
1·587	58·9	− 139	1·584	55·8	− 136

[1]) Der erste Punkt für $E^P = 0$ der zwei Kurven der Fig. 1 ist dort fortgelassen, weil der Massstab zu gross ist. Fig. 4, in kleinerem Massstab, enthält diese Punkte und zeigt, wie rasch $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ sich in der Nähe von $E^P = 0$ ändert.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

40°			55°		
E^P Volt	$-\log m^P_{+(\text{approx})}$	$\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ Coul · cm⁻² · 10⁷	E^P Volt	$-\log m^P_{+(\text{approx})}$	$\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ Coul · cm⁻² · 10⁷
0·000	2·26	546	0·000	2·26	464
0·064	4·32	291	0·064	4·23	286
0·122	6·19	255	0·117	5·86	254
0·181	8·09	227	0·174	7·61	230
0·238	9·93	206	0·234	9·45	204
0·299	11·9	185	0·291	11·2	184
0·351	13·6	167	0·350	13·0	168
0·405	15·3	151	0·404	14·7	151
0·458	17·0	138	0·457	16·3	136
0·512	18·7	124	0·510	17·9	124
0·565	20·5	110	0·564	19·6	111
0·619	22·2	98	0·617	21·2	97
0·672	23·9	84	0·671	22·9	82
0·726	25·6	72	0·716	24·3	70
0·780	27·4	57	0·778	26·2	54
0·833	29·1	40	0·823	27·5	41
0·886	30·8	26	0·885	29·5	23
0·940	32·5	+ 10	0·938	31·1	+ 7
0·993	34·2	− 8	0·992	32·7	− 9
1·047	36·0	− 23	1·045	34·4	− 23
1·100	37·7	− 37	1·098	36·0	− 38
1·154	39·4	− 51	1·153	37·7	− 49
1·208	41·2	− 64	1·205	39·3	− 61
1·261	42·9	− 76	1·259	40·9	− 74
1·315	44·6	− 86	1·311	42·5	− 84
1·368	46·3	− 96	1·364	44·2	− 94
1·422	48·0	− 105	1·417	45·8	− 102
1·475	49·7	− 114	1·470	47·4	− 112
1·529	51·5	− 123	1·524	49·1	− 120
1·582	53·2	− 132	1·577	50·7	− 128

kurve selbst, wie oben behauptet, verflacht wird. Von dieser systematischen Verflachung rührt auch das Kreuzen zweier verschiedenen Temperaturen entsprechenden $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}-E^P$-Kurven (Fig. 3) her, und zwar unterhalb der Abszissenachse $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P} = 0\right)$, weil, wie erwähnt (S. 100, 104), das kapillarelektrische Maximum mit steigendem T nach links verschoben wird. Weitaus am stärksten ist die Abnahme von $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ mit T am unteren Ende des aufsteigenden Astes, wie bereits angedeutet (S. 101 bis 102).

Physikalisch interessanter als die in Fig. 3 veranschaulichte Temperaturveränderlichkeit von $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ bei konstantem E^P wäre indessen die Temperaturveränderlichkeit bei konstanter Hg_2^{++}-Molarität m_+^P. Aufschluss hierüber erhält man mit Hilfe der Gleichung (9a) (I. Mitteilung, S. 436); hiernach gilt für die einwandfreie Elektrokapillarkurve mit guter Annäherung:

$$E^P \sim \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{m_+}{m_+^P},$$

wo m_+ die stöchiometrische Hg_2^{++}-Molarität der Versuchslösung, m_+^P die durch Polarisation in der Kapillare hergestellte Hg_2^{++}-Molarität (bei $x = \delta$, siehe I, S. 432ff.) bedeuten. Daraus folgt:

$$\log m_+^P \sim \log m_+ - \frac{2\mathfrak{F}}{RT} E^P.$$

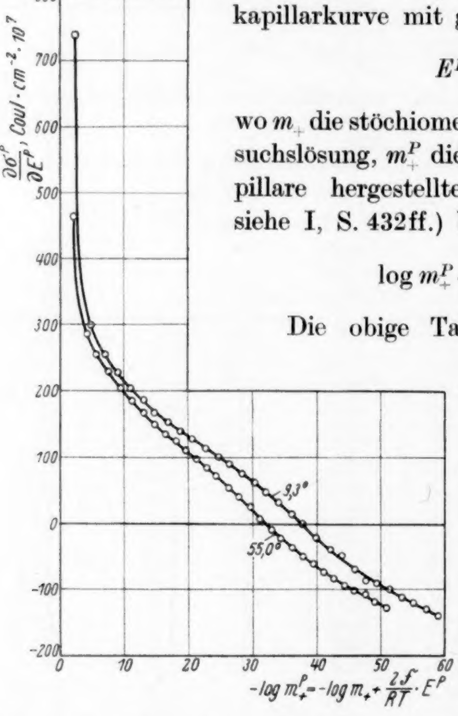


Fig. 4. Zur Temperaturveränderlichkeit der Adsorptionsisotherme von *Hg*-Salz an *Hg* in dem der Elektrokapillarkurve entsprechenden Molaritätsgebiet.

Die obige Tabelle 3 enthält in den mit „$-\log m^P_{+\,(\mathrm{approx})}$" bezeichneten Spalten die unter Einsetzung von $m_+ = 0{\cdot}00545$ und den entsprechenden T-Werten so berechneten Werte von $-\log m_+^P$. Fig. 4 zeigt die $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$-Werte für 9·3° und 55° als Funktion von $\log m_+^P$ — die entsprechenden Kurven für 25° und 40° liegen wiederum dazwischen — und stellt somit die Temperaturveränderlichkeit der (logarithmischen) Adsorptionsisotherme von *Hg*-Salz an der *Hg*-Oberfläche, in einer 1·00 mol. KNO_3 + 0·0064 mol. HNO_3-Lösung, in dem Gebiet $0{\cdot}00545 \geq m_+^P \geq$ etwa 10^{-60} dar. Diese Kurven kreuzen sich nicht, und aus ihnen geht klar hervor, dass die *Hg*-Salzadsorption bei konstanter Molarität mit steigender Temperatur überall (algebraisch) abnimmt. Bei dem (positiven) Adsorptionsvorgang, der in diesem Falle mit der (positiven) Aufladung der *Hg*-Fläche gleichbedeutend ist, wird also hier wie bei der Fremdelektrolytadsorption (S. 104) Wärme entwickelt.

Von den ungeheuer kleinen Hg_2^{++}-Molaritäten, welche formal dem grössten Teil der in Fig. 4 dargestellten Adsorptionsisothermen entsprechen, kann man sich allerdings schwer eine anschauliche physikalische Vorstellung machen. Indessen ist dies wohl möglich für die Anfangspunkte der Kurven ($E^P = 0$), die $m_+^P = m_+ = 0{\cdot}00545$ entsprechen. Die für diese Punkte berechneten $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$-Werte sind auch genauer als die übrigen, da hier bei jeder Temperatur drei in Abständen von 10 oder 12 Millivolt wiederholt gemessene σ^P-Werte vorliegen (Tabelle 1). Fig. 5, in der die fraglichen $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_{E^P=0}$-Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen sind, zeigt, dass in dem dazugehörigen Molaritätsgebiet Γ_S bei konstanter Molarität sich praktisch linear mit T ändert. Für $\frac{\partial \Gamma_S}{\partial T}$ ergibt sich $-0{\cdot}318 \cdot 10^{-11}$ Mol $\cdot\,\mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{Grad}^{-1}$.

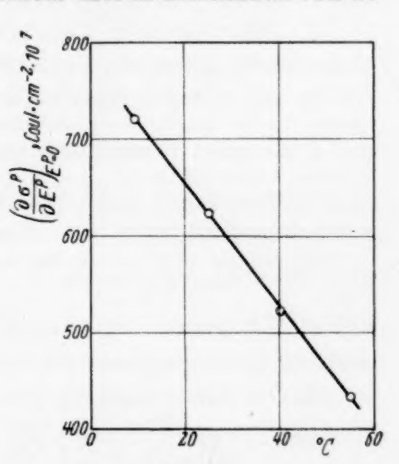


Fig. 5.
Die Temperaturveränderlichkeit der Hg-Salzadsorption im Anfangspunkt der Elektrokapillarkurve, $E^P = 0$.

Der bei 25° für $E^P = 0$ gefundene Wert, $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P} = 649 \cdot 10^{-7}$ Coul $\cdot\,\mathrm{cm}^{-2}$ (Tabelle 2) entspricht einem Γ_S-Wert von $3{\cdot}36 \cdot 10^{-10}$ Mol $\cdot\,\mathrm{cm}^{-2}$, woraus sich die Zahl überschüssiger Hg-Ionen ($Hg_2^{++} + Hg^{++}$-Ionen siehe I, S. 439) pro Quadratzentimeter Metallfläche zu $2{\cdot}4 \cdot 10^{-14}$ ergibt. Nimmt man an, dass die Dichte der (stöchiometrisch) neutralen Hg-Atome in der Metalloberfläche die gleiche sei wie im Innern des Metalls, so fällt hiernach auf durchschnittlich etwa 5·8 neutrale Atome der Hg-Oberfläche ein Hg-Ion. Daher entsprechen die Verhältnisse in der an Hg in Berührung mit Lösung sich ausbildenden Doppelschicht noch lange nicht denen einer monomolekularen Schicht: zwischen den von Ionen bedeckten Teilen der Hg-Fläche ist selbst am unteren Ende des aufsteigenden Astes der σ^P—E^P-Kurve noch viel Platz vorhanden. Dieser freie Platz ist höchstwahrscheinlich von orientierten H_2O-Dipolen besetzt[1]).

[1]) Vgl. S. 102, Anm. 1.

Zusammenfassung.

1. Die Elektrokapillarkurve der Lösung: 1·00 mol. KNO_3 + 0·00545 mol. $Hg_2(NO_3)_2$ + 0·0064 mol. HNO_3 wurde bei 9·3°, 25°, 40° und 55° C aufgenommen. Mit steigender Temperatur wird die Kurve verflacht, das Maximum nach links verschoben und σ^P überall erniedrigt, mit Ausnahme des unteren Endes des aufsteigenden Astes, wo es erhöht wird. Letzterer Effekt wird auf die Abnahme der *Hg*-Salzadsorption mit steigender Temperatur zurückgeführt.

2. Mit steigender Temperatur nimmt der durch das Kapillarelektrometer fliessende Depolarisationsstrom stark zu.

3. Es wird gefunden, dass (der negative) Temperaturkoeffizient der maximalen Grenzflächenspannung $\frac{\partial \sigma^{P_{\max}}}{\partial T}$ mit steigender Fremdelektrolytmolarität numerisch abnimmt und mit steigender Temperatur numerisch zunimmt. Diese Tatsachen sowie die Befunde Gouys über die Abhängigkeit von $\frac{\partial \sigma^{P_{\max}}}{\partial T}$ von der Kapillaraktivität des Fremdelektrolyts werden auf die Abnahme der Adsorption des Fremdelektrolyts mit steigender Temperatur zurückgeführt.

4. Der Zusammenhang der Linksverschiebung des Maximums mit steigendem $T\left(\frac{\partial E^{P_{\max}}}{\partial T} < 0\right)$ mit verschiedenen theoretischen Grössen, vor allem den Dipolanteilen des Galvanipotentials, wird erörtert.

5. Die Temperaturveränderlichkeit des ersten Differentialquotienten $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}$ längs der σ^P–E^P-Kurve wird untersucht. Es zeigt sich, dass die *Hg*-Salzadsorption Γ_S bei konstanter *Hg*-Salzmolarität m' mit steigendem T abnimmt (negativer wird), auch am absteigenden Ast, wo $\Gamma_S < 0$ ist. Es zeigt sich auch, dass am Ende des aufsteigenden Astes $\frac{\partial \Gamma_S}{\partial T}$ eine praktisch temperaturunabhängige Konstante ist, und dass selbst dort, wo Γ_S am grössten ist, die *Hg*-Fläche noch nicht von adsorbierten *Hg*-Ionen vollständig besetzt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums des Staates zu München begonnen. Herrn Privatdozent Dr. E. Lange bin ich für einige Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Berkeley, Calif., Juli 1931.

Der Einfluss der Stromstärke auf Elektrosmose durch Palmitinsäurediaphragmen.

Von

Gösta Köhler.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 31.)

Bei Elektrosmose durch Palmitinsäurediaphragmen ist das pro Coulomb übergeführte Volumen im allgemeinen von der elektrischen Stromstärke abhängig, weil die Volumengeschwindigkeit nicht proportional, sondern nur linear mit der Stromstärke zunimmt. Messungen mit Acetatpuffern zeigen, dass die beiden durch diese lineare Abhängigkeit bestimmten Konstanten vom p_H abhängig sind. Die Gleichungen dieser p_H-Abhängigkeit scheinen darauf zu deuten, dass die Puffersäure einen spezifischen Einfluss auf die Verhältnisse in der Doppelschicht der Palmitinsäure ausübt. Die Elektrosmose ist auch von der Porengrösse der Diaphragmen abhängig.

1. Einleitung.

Schon bei den ersten systematischen Erforschungen der Elektrosmose und des Strömungspotentials durch Wiedemann, Quincke, Dorn u. a.[1]) fand man, dass das Volumen (v) der pro Zeiteinheit elektrosmotisch übergeführten Flüssigkeit der Stromstärke (i) und das Strömungspotential (E) dem treibenden Druck (P) proportional ist. Diese Tatsache kommt in der bekannten Helmholtz-Smoluchowskischen Gleichung[2]) dadurch zum Ausdruck, dass der elektrokinetische Potentialsprung (ζ) sich als unabhängig von der Stromstärke bzw. dem Druck herausstellt. ζ wird dabei aus den folgenden Gleichungen berechnet:

$$\zeta = K \cdot \frac{v}{i} \qquad \text{bzw.} \qquad \zeta = K \cdot \frac{E}{P} \tag{1}$$

mit

$$K = \frac{4\pi\eta\varkappa}{D},$$

wobei η die Zähigkeit, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit und D die Dielektrizitätskonstante darstellen. Eine Bedingung für diese Proportionali-

---

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **87**, 321 bis 352. 1852. **99**, 177 bis 233. 1856. G. Quincke, Pogg. Ann. **107**, 1 bis 47. 1859. **110**, 38 bis 65. 1860. E. Dorn, Wied. Ann. **5**, 20 bis 44. 1878. **9**, 513 bis 552. 1880. **10**, 46 bis 76. 1880. [2]) H. Helmholtz, Wied. Ann. **7**, 337 bis 382. 1879. M. v. Smoluchowski, Anz. Akad. Wiss. Krakau, math.-naturw. Kl. **15**, 182 bis 199. 1903.

tät zwischen Volumengeschwindigkeit, d. h. Volumen pro Zeiteinheit, und Stromstärke bzw. Strömungspotential und Druck ist selbstverständlich, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit und das Material der Wand unverändert bleiben. Eine weitere Bedingung ist aber auch, dass die Flüssigkeitsbewegung eine laminare ist, d. h. die Geschwindigkeit soll so niedrig sein, dass die kritische REYNOLDSsche Zahl[1]) nicht erreicht wird.

Mehrere Forscher haben nämlich Abweichungen von der Proportionalität zwischen Strömungspotential und dem hydrostatischen Druck gefunden, die sich dadurch erklären, dass die Strömung der Flüssigkeit turbulent war und dem Gesetz von POISEUILLE nicht gehorchte. Bei genügend niedrigem Druck wurde die Strömung laminar und $\frac{E}{P}$ gleichzeitig konstant[2]). Dagegen dürfte bei der elektrosmotischen Strömung die Bedingung der Langsamkeit immer erfüllt sein, besonders weil die Stromstärke schon bei mässigen Werten gehalten werden muss, um die konstante Temperatur während der Messungen nicht durch die JOULEsche Wärme zu gefährden [vgl. CRUSE[3])].

In jüngster Zeit sind auch Abweichungen von der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIschen Gleichung gefunden worden, die besonders bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten auftreten, und die darin bestehen, dass das nach dieser Gleichung berechnete elektrokinetische Potential ζ abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. ETTISCH und ZWANZIG geben in einer vorläufigen Mitteilung[4]) an, dass bei Messungen des Strömungspotentials an Glaskapillaren mit 10^{-5} norm. Lösungen von $NaCl$ in Mischungen von Wasser und Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol Werte des elektrokinetischen Potentialsprunges erhalten wurden, die mit dem Druck zunehmen und sichtlich einem Grenzwert zustreben. Die Strömung war dabei streng laminar.

Bei einer Untersuchung des Strömungspotentials an Cellulosediaphragmen mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten fanden MARTIN und GORTNER[5]) in einigen Fällen (nämlich mit Methyl-, iso-

---

[1]) O. REYNOLDS, Phil. Trans. (A) **174**, 935 bis 982. 1883. [2]) E. DORN, loc. cit. L. RIÉTY, C. r. **152**, 1375 bis 1376. 1911. Ann. Chim. (8) **30**, 5 bis 63. 1911. H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN, Koll. Z. **45**, 307 bis 319. 1928. [3]) A. CRUSE, Inaug.-Diss., Göttingen 1905. Physikal. Z. **6**, 201 bis 204. 1905. M. v. SMOLUCHOWSKI, Physikal. Z. **6**, 529 bis 531. 1905. [4]) G. ETTISCH und A. ZWANZIG, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 151 bis 154. 1930. [5]) W. McK. MARTIN und R. A. GORTNER, J. physical Chem. **34**, 1509 bis 1539. 1930.

Propyl-, *n*-Butyl- und iso-Butylalkohol), dass das elektrokinetische Potential bei wachsendem Druck zunimmt und sich einem konstanten Grenzwert nähert. Bei gewissen anderen Flüssigkeiten, z. B. Äthyl- und *n*-Propylalkohol, war dagegen das elektrokinetische Potential unabhängig von dem treibenden Druck. Die Verfasser gehen jedoch nicht näher auf diese Druckabhängigkeit ein, führen aber ihre sonstigen Messungen bei genügend hohem Druck aus. Ich komme auf dieses Ergebnis im Abschn. 5 noch näher zurück.

Mit Wasser und wässerigen Lösungen in Cellulosediaphragmen erhielten Martin und Gortner sehr unregelmässige Resultate. Schon früher hatte Briggs[1]) bei gleichem System (Cellulose + Wasser) gefunden, dass an sehr lockeren Diaphragmen das Strömungspotential nicht dem Druck proportional, sondern langsamer zunahm. Dichtere Diaphragmen zeigten dagegen die von der Theorie verlangte Proportionalität. Die erwähnte Abweichung dürfte daher von turbulenter Strömung herrühren.

Dagegen liegen sowohl die oben angeführten von Ettisch und Zwanzig und Martin und Gortner gefundenen Abweichungen, als auch ein von Lachs und Biczyk[2]) erwähnter, ähnlicher Fall im laminaren Gebiet.

Auch bei elektrosmotischen Messungen können ähnliche Verhältnisse nachgewiesen werden. Schönfeldt[3]) fand bei keramischen Diaphragmen mit 0·05%iger KCl-Lösung, dass das elektrokinetische Potential mit der elektrischen Stromstärke zunimmt. Der genaue Verlauf des ζ-Potentials geht jedoch aus seinen Messungen nicht hervor, weil diese nur bei zwei verschiedenen Stromstärken vorgenommen wurden.

Schliesslich fanden Manegold und Solf[4]) an Kollodiummembranen, dass das pro Coulomb elektrosmotisch übergeführte Volumen mit wachsender Stromstärke abnimmt.

Verfasser der vorliegenden Arbeit hatte schon im Juli 1929, also etwa 1 Jahr vor der Veröffentlichung der vorerwähnten Arbeiten von Ettisch und Zwanzig und Martin und Gortner, eine Untersuchung über die Elektrosmose durch Palmitinsäurediaphragmen ab-

[1]) D. R. Briggs, J. physical Chem. **32**, 641 bis 675. 1928. [2]) H. Lachs und J. Biczyk, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 441 bis 463. 1930. **149**, 335. 1930. [3]) N. Schönfeldt, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8, Heft 2, 97 bis 106. 1929. [4]) E. Manegold und K. Solf, Koll. Z. **55**, 273 bis 310. 1931.

geschlossen, während welcher die fehlende Proportionalität zwischen dem elektrosmotisch übergeführten Volumen und der Strommenge gefunden und erforscht wurde. Wegen Zeitmangel wurde diese Arbeit nicht veröffentlicht. Da die von ETTISCH und ZWANZIG in Aussicht gestellte, vollständige Mitteilung ihrer Messungen voraussichtlich nur Strömungspotentiale an Kapillaren behandeln wird, dürfte jedenfalls die Veröffentlichung meiner Messungen von gewissem Wert sein.

Die Untersuchungen wurden mit der Absicht begonnen, den Einfluss der ungleich grossen polaren Eigenschaften verschiedener Verbindungen von gleichartiger Zusammensetzung auf das elektrokinetische Potential zu erforschen[1]). Als ein für diesen Zweck geeignetes Material wurden unter anderem Cetylalkohol und Palmitinsäure gewählt, weil diese zwei Verbindungen die gleiche Kohlenstoffkette enthalten und sich nur darin unterscheiden, dass das letzte (16.) Kohlenstoffatom zu einer Carbinolgruppe bzw. einer Carboxylgruppe gehört. Bei den ersten orientierenden Messungen stellte sich aber das in üblicher Weise bestimmte ζ-Potential auch in gut gepufferten Lösungen als eine Funktion der bei der Messung verwendeten Stromstärke heraus. Die Messungen wurden daher vorerst auf Palmitinsäure beschränkt, um die Tragweite dieser Abhängigkeit näher kennen zu lernen. Als ein Ergebnis der vergleichenden Vorversuche möge daher beiläufig nur erwähnt werden, dass mit Acetatpuffer, $p_H = 5{\cdot}4$, bei 25° folgende annähernde Werte des elektrokinetischen Potentials erhalten wurden:

Cetylalkohol	23·5	Millivolt
Palmitinsäure	59·0	,,

Der Einfluss der polaren Eigenschaften auf das ζ-Potential ist ja in diesem Falle deutlich. Das elektrokinetische Potential als Funktion der H-Ionenkonzentration, das in diesem Zusammenhang von grossem Interesse ist, wurde aber aus erwähntem Grunde vorläufig nur für Palmitinsäure untersucht.

2. Apparatur und Vorbereitungen zu den Messungen.

Die ersten elektrosmotischen Messungen wurden mit einem Apparat (Apparat I) ausgeführt, der dem von UMETSU, MICHAELIS und DOKAN und HAYASHI[2]) verwendeten glich. Bei Messungen, die mehrere Stunden dauerten, zeigt es sich aber,

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Elektrosmose und Dipolmoment organischer Flüssigkeiten siehe F. FAIRBROTHER u. M. BALKIN (J. chem. Soc. London **1931**, 389 bis 403). [2]) K. UMETSU, Bioch. Z. **135**, 442 bis 479. 1923. L. MICHAELIS und S. DOKAN, Koll. Z. **37**, 67 bis 72. 1925. K. HAYASHI, Koll. Z. **39**, 208 bis 217. 1926.

dass Chlorkalium von den als Stromzuführer dienenden, mit *KCl*-Agar gefüllten Elektrodenröhren an das Diaphragma gelangte. Es wurde daher ein anderer Apparat (Apparat II) konstruiert, der diesen Übelstand nicht besass.

Das Diaphragma *C* (Fig. 1) sitzt in der Glasröhre *B* (lichte Weite = 3·3 mm), die durch zwei Schliffe mit den Gefässen A_1 und A_2 verbunden ist. Das Gefäss A_1, das ebenso wie die Diaphragmaröhre mit Flüssigkeit vollkommen angefüllt ist, wird oben mit einem Gummistopfen gut geschlossen, steht aber durch das Rohr F_1 in Verbindung mit der kapillaren Messröhre *G* (lichte Weite = 1·1 mm, 1 Teilstrich $= 1 \cdot 10^{-3}$ cm³), die mittels der Zahnstange *H* waagerecht eingestellt wird. Das Seitenrohr F_2 wird nur bei dem Füllen des Apparats verwendet und ist während der Messungen durch einen Hahn geschlossen.

Das Gefäss A_2 steht durch eine Kerbe im Gummistopfen unter Luftdruck und ist mit Flüssigkeit bis zu dem Niveau gefüllt, das etwa so weit unter der Messröhre liegt, als die kapillare Steighöhe bei senkrechter Messröhre betragen würde. Wenn

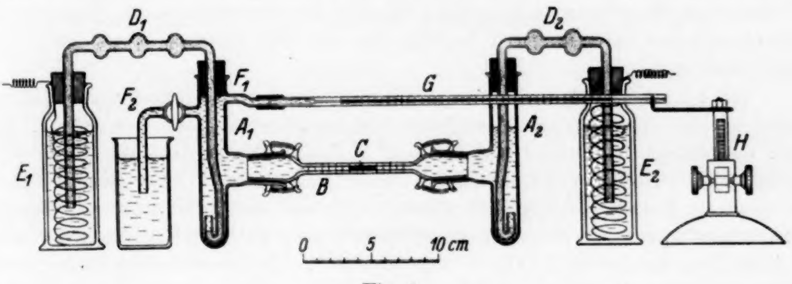


Fig. 1.

diese Massnahme genau eingehalten werden kann, ist kein hydrostatischer Druckunterschied vorhanden, der eine von der Elektrosmose unabhängige Strömung der Flüssigkeit durch das Diaphragma verursachen könnte.

Der elektrische Strom wird den Seitengefässen (A_1 und A_2) durch die mit *KCl*-Agar-Gel gefüllten Glasröhren D_1 und D_2 zugeführt, die ihrerseits kurz oberhalb des Gefässbodens enden, damit das vom Gel herrührende Chlorkalium als spezifisch schwerere Lösung in den untersten Teilen der Seitengefässe aufgespeichert wird und daher nur sehr langsam durch Diffusion und elektrolytische Wanderung an das Diaphragma gelangen kann. Um Verschiebungen des Gels zu verhindern, sind die Röhren mit kugelförmigen Erweiterungen versehen.

Die Elektroden E_1 und E_2 sind reversibel und bestehen aus Kupferdraht in einer gesättigten Lösung von Kupfersulfat.

Bei den Messungen wurde die Spannung von einem am Lichtnetz angeschlossenen Widerstand abgezweigt, weil eine Akkumulatorenbatterie genügender Spannung nicht zur Verfügung stand. Kleine Schwankungen der Stromstärke waren unter diesen Verhältnissen nicht zu vermeiden, wurden aber durch häufige Ablesungen am Amperemeter unwirksam gemacht. Hierbei wurde gewöhnlich ein Präzisionsdrehspulinstrument mit den Messbereichen 30, 3 und 0·3 Milliamp., bei besonders niedriger Stromstärke aber ein Zeigerinstrument mit aufgehängtem Spulensystem mit einem Bereich bis zu 0·03 Milliamp. verwendet. Die beiden Instrumente

wurden am Anfang und Ende der Untersuchung geeicht. Um den Gesamtwiderstand des Elektrosmoseapparats berechnen zu können, wurde ausserdem die Spannung an einem Präzisionsvoltmeter abgelesen.

Die H-Ionenkonzentration der Pufferlösungen wurde mittels einer Wasserstoffelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen, wobei ein Leeds & Northrups Potentiometer K und ein Spiegelgalvanometer verwendet wurden. Die p_H-Werte sind bis auf $\pm$ 0·02 Einheiten genau.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen wurde nach KOHLRAUSCH bestimmt (Walzenbrücke von Hartmann & Braun mit eingebauten Vergleichswiderständen; Elektronenröhre als Schwingungsgenerator mit der Frequenz = etwa 1000). Die Messungen dürften bis auf $\pm$ 0·3% genau sein.

Wegen des grossen Widerstands der verschiedenen zur Verwendung gelangten Diaphragmen war bei der Aufstellung des Apparats eine absolut zuverlässige Isolation notwendig, um falsche Messungen zu vermeiden. Von der Verwendung eines Wasserthermostaten wurde daher abgesehen; statt dessen wurde ein elektrischer Luftthermostat benutzt, der auf eine Temperatur von $25 \pm 0{\cdot}1°$ eingestellt war.

Wie schon erwähnt, wurde die vorliegende Untersuchung vorläufig auf Palmitinsäure in Pufferlösungen mit verschiedener H-Ionenkonzentration beschränkt. Bei den endgültigen Messungen wurden nur Essigsäure-Natriumacetatlösungen verwendet, die mittels der Kahlbaum-Präparate „zur Analyse" unter Zusatz einiger Tropfen als Konservierungsmittel dienendem Toluol hergestellt wurden. Das bei den Herstellungen der Lösungen verwendete Wasser hatte immer eine spezifische Leitfähigkeit von 1·4 bis $2{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. Die Konzentration des Natriumacetats wurde konstant bei 0·005 norm. gehalten, die Konzentration der freien Essigsäure dagegen zwischen etwa 0·0006 und 0·049 norm. variiert, wobei $p_H = 5{\cdot}6$ bis 3·7 und $\varkappa_{25} = 4{\cdot}5$ bis $5{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ $\mathrm{Ohm}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ gefunden wurden. Die in den einzelnen Fällen gefundenen Werte sind weiter unten zusammen mit den Ergebnissen der Elektrosmosemessungen angegeben (Tabelle 1 bis 3).

Palmitinsäure „Kahlbaum" wurde mehrmals mit kochend heissem Wasser geschüttelt, um etwaige Elektrolyte zu entfernen. Nach Erstarrung und Trocknen wurde etwa 1 g davon mit einigen Tropfen der Pufferlösung gut zu einer Paste zerrieben, die dann in einem Glaskolben mit etwa 500 cm^3 derselben Lösung verdünnt wurde. Diese Suspension wurde dann einige Tage unter häufigem Schütteln im Thermostaten aufbewahrt.

Beim Zusammensetzen des Elektrosmoseapparats wurde die Palmitinsäure auf ein gehärtetes Filter gesammelt und ein Teil davon sofort in feuchtem Zustand zusammen mit einigen Tropfen des Filtrats in die Diaphragmaröhre B eingeführt. In der Mitte der Röhre wurde dann die Palmitinsäure mittels zwei Glasstäbchen zu einem Pfropfen zweckmässiger Länge (1 bis 2 cm) zusammengedrückt, der ohne irgendwelche Stützen genügend fest sass. Die losen Rückstände der Palmitinsäure wurden mit Filtrat weggespült; der Apparat wurde dann sofort zusammengesetzt, mit Filtrat gefüllt und im Thermostaten $^1/_2$ Stunde endgültig temperiert. Gleichzeitig wurde ein schwacher elektrischer Strom, dessen Richtung etwa jede 5. Minute geändert wurde, durch den Apparat geleitet. Nach Öffnung des Stromkreises wurden dann die Messungen sofort angefangen.

3. Eine typische Versuchsreihe.

Die Ausführung der Messungen dürfte am besten durch Beschreibung einer typischen Versuchsreihe erläutert werden. In Tabelle 1a sind die Messungen an einem Diaphragma bei sechs verschiedenen Stromstärken zusammengestellt.

Bei den einzelnen Messungen war der Strom jedesmal 5 ± 0·02 Minuten geschlossen. Um die kleinen Schwankungen der Netzspannung dabei unwirksam zu machen, wurde abwechselnd die Elektrodenspannung und die Stromstärke jede 15. Sekunde gemessen, und die gefundenen Werte zu je einem Mittelwert vereinigt: die Elektrodenspannung V Volt (Spalte 2) und die Stromstärke i Milliamp. (Spalte 3). Das übergeführte Volumen (w cm³, Spalte 4) wurde durch Ablesung an der Messröhre vor und nach der Elektrosmose festgestellt.

Tabelle 1a.

Nr. 1. App. II. 25·0°. $a = 0·0957$ g. $\Delta = L \cdot Q = 2 \cdot 0·0855 = 0·1710$ cm³. $C = 236$ cm^{-1} (mittels 0·1 norm. KCl bestimmt). $q = 18·0 \cdot 10^{-3}$ cm². $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·82$.

	V Volt	i mA	w cm³ in 5 Min.	$10^4 \cdot \Delta w$
1	2	3	4	5
Abnahme	218·8	0·2873	0·0838	28
Zunahme	219·6	0·2871	0·0781	
Abnahme	219·7	0·2908	0·0854	32
Zunahme	220·0	0·2912	0·0792	
Mittel:	219·5	0·2891	0·0816	30
Abnahme	110·1	0·1432	0·0405	31
Zunahme	109·7	0·1428	0·0342	
Abnahme	110·2	0·1440	0·0410	30
Zunahme	110·2	0·1442	0·0350	
Mittel:	110·1	0·1436	0·0377	30·5
Abnahme	55·4	0·0732	0·0196	32
Zunahme	55·6	0·0733	0·0132	
Abnahme	55·8	0·0738	0·0197	28
Zunahme	55·9	0·0739	0·0140	
Mittel:	55·7	0·0735	0·0166	30

	V Volt	i mA	w cm³ in 5 Min.	$10^4 \cdot \Delta w$
1	2	3	4	5
Abnahme	27·6	0·0364	0·0088	26
Zunahme	27·6	0·0362	0·0036	
Abnahme	27·8	0·0367	0·0086	29
Zunahme	27·8	0·0365	0·0027	
Mittel:	27·7	0·0365	0·0059	27·5
Abnahme	325	0·461	0·1379	27
Zunahme	327	0·465	0·1337	
Mittel:	326	0·463	0·1358	
Abnahme	443	0·637	0·1942	25
Zunahme	442	0·653	0·1938	
Abnahme	439	0·654	0·1996	33
Zunahme	439	0·658	0·1942	
Mittel:	441	0·650	0·1955	29

Volumenabnahme (cm³ in 5 Min.) bei offenem Stromkreise:

vor den Messungen 0·0028, nach den Messungen 0·0024.

Vier (oder in einigen Fällen zwei oder sechs) solcher Einzelmessungen wurden bei unveränderter Stromstärke durchgeführt, wobei die Stromrichtung zwischen jeder Messung gewechselt wurde. Die Richtung der elektrosmotischen Strömung wird in Spalte 1 angegeben: „Abnahme" und „Zunahme" beziehen sich auf die Volumenveränderung der Flüssigkeit in der Messröhre. Bei den Palmitinsäurediaphragmen wurde immer Abnahme beobachtet, wenn die linke Elektrode E_1 (Fig. 1) Anode war. Die Palmitinsäure war also immer negativ geladen.

Nach den ersten vier Einzelmessungen, die in diesem Falle bei einer Elektrodenspannung von etwa 220 Volt vorgenommen wurden, wurde die Spannung und folglich auch die Stromstärke auf einen wesentlich niedrigeren Wert (in diesem Falle etwa 110 Volt) eingestellt, und weitere vier Einzelmessungen der Elektrosmose in der erwähnten Weise bei dieser Spannung durchgeführt. Insgesamt wurden so Messungen bei sechs verschiedenen Stromstärken an einem und demselben Diaphragma durchgeführt. In Tabelle 1a sind sämtliche Messungen chronologisch geordnet wiedergegeben, wogegen in den ersten drei Spalten der Tabelle 1b die gefundenen Mittelwerte, nach abnehmender Stromstärke geordnet, zusammengestellt sind. Das übergeführte Volumen, w cm^3 in 5 Minuten, wurde dabei mit $\frac{10}{3}$ multipliziert, um die Volumengeschwindigkeit v in mm^3/sec zu erhalten.

Durch das Wechseln der Stromrichtung zwischen jeder Einzelmessung sind die Mittelwerte unabhängig von gewissen Einflüssen, die sich bei den einzelnen Messungen über die Elektrosmose lagern können, deren Vorzeichen jedoch von der Stromrichtung unabhängig sind. Solche Einflüsse sind z. B. die von der Stromwärme herrührende thermische Ausdehnung der Flüssigkeit (die doch bei den hier verwendeten kleinen Stromstärken kaum merkbar war), sowie eine Strömung durch das Diaphragma, die durch einen kleinen hydrostatischen Druckunterschied bewirkt wird. Im vorliegenden Falle war diese Strömung ziemlich bedeutend, wie die grossen Unterschiede zwischen den Volumenablesungen bei „Abnahme" und „Zunahme" zeigen. Das kommt daher, dass dieses Diaphragma besonders porös und locker war, wodurch schon ein kleiner Druckunterschied eine erhebliche Strömungsgeschwindigkeit verursachen kann. Wird dies mit Δw (cm^3 in 5 Minuten) bezeichnet, und sind w_1 und w_2 die beobachteten Volumenänderungen bei „Abnahme" und „Zunahme" und i_1 bzw. i_2 die Stromstärken, so ist

$$\frac{w_1 - \Delta w}{i_1} = \frac{w_2 + \Delta w}{i_2}, \tag{2}$$

weil das elektrosmotisch übergeführte Volumen in erster Näherung[1]) der Stromstärke proportional ist. Die Volumenabnahme in 5 Minuten bei offenem Stromkreise ist daher

$$\Delta w = \frac{w_1 \cdot i_2 - w_2 \cdot i_1}{i_1 + i_2}. \tag{3}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte (Tabelle 1a, Spalte 5) sind unabhängig von der Stromstärke und stimmen mit den direkten Beobachtungen bei offenem Stromkreis überein, die am Anfang und Ende der Messreihe gemacht wurden, und die unter der Tabelle angegeben sind. Der Unterschied zwischen den übergeführten Volumen bei verschiedener Stromrichtung wird in dieser Weise völlig erklärt, und es ist jetzt selbstverständlich, dass deren Mittelwert die Elektrosmose richtig wiedergibt.

Tabelle 1b.

V Volt	Elektrosmose				Diaphragmawiderstand usw.		
	v $\frac{mm^3}{sec}$	i mA	$\frac{v}{i}$ $\frac{cm^3}{Coulomb}$	$\frac{v+v_0}{i}$ $\frac{cm^3}{Coulomb}$	W_D [Gl. (12)] Megohm	$10^4 \cdot \varkappa_D$ [Gl. (13)]	V_D [Gl. (14)] Volt
1	2	3	4	5	6	7	8
441	0·6515	0·650	1·002	1·033	[0·439]	[5·35]	[286]
326	0·4527	0·463	0·978	1·021	[0·465]	[5·06]	[216]
219·5	0·2720	0·2891	0·941	1·011	0·520	4·52	151
110·1	0·1256	0·1436	0·875	1·015	0·528	4·46	75·8
55·7	0·0554	0·0735	0·754	1·027	0·519	4·53	38·2
27·7	0·0197	0·0365	0·541	[1·091]	0·520	4·53	19·0
				1·021 $\pm$ 0·002$_7$	0·522	4·51	

$k = 1·021$. $\zeta_0 = 60·2$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 201 \pm 13$. $10^4 \cdot \varkappa_{Lösung} = 4·60$.

---

[1]) Nach Gleichung (4) ist nämlich streng

$$\frac{w_1 - \Delta w + 0·3 v_0}{i_1} = \frac{w_2 + \Delta w + 0·3 v_0}{i_2},$$

also
$$\Delta w = \frac{w_1 \cdot i_2 - w_2 i_1 - 0·3 v_0 \cdot (i_1 - i_2)}{i_1 + i_2}.$$

Wenn i_1 und i_2 beinahe gleich sind, darf aber das Glied $0·3 v_0 \cdot (i_1 - i_2)$ vernachlässigt werden, wobei man die Gleichung (3) erhält.

Nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIschen Theorie muss, wie oben erwähnt, $\frac{v}{i}$ unabhängig von der Stromstärke sein. Das ist aber hier nicht der Fall, wie nämlich die Werte von $\frac{v}{i}$ (mit der Einheit $mm^3/sec \cdot$ Milliamp. $= cm^3$/Coulomb) in Spalte 4 (Tabelle 1b) sowie die

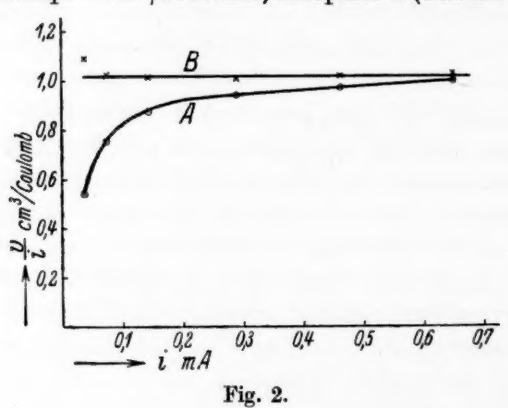


Fig. 2.

Kurve A in Fig. 2 zeigen. Das Ganze wird sehr übersichtlich, wenn die Volumengeschwindigkeit v als Funktion der Stromstärke i dar-

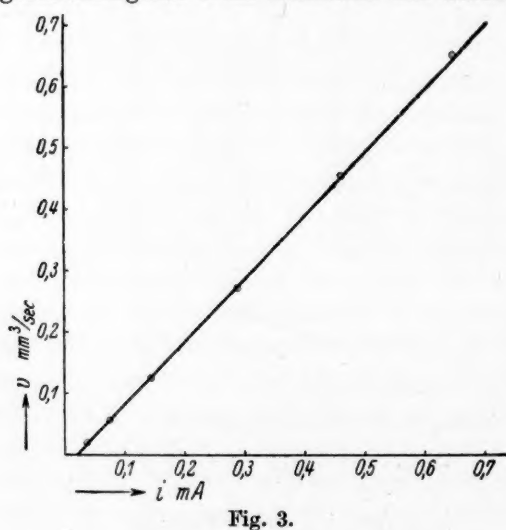


Fig. 3.

gestellt wird (Fig. 3). Die Funktion wird durch eine Gerade wiedergegeben, die jedoch nicht durch den Ursprung geht, sondern die

Abszissenachse in einem Punkte i_0 schneidet. Mit anderen Worten, die Volumengeschwindigkeit ist in diesem Falle der Stromstärke zwar nicht proportional, aber doch eine lineare Funktion dieser.

Die Gleichung der Geraden ist

$$v = k \cdot (i - i_0) = ki - v_0$$

oder

$$k = \frac{v + v_0}{i}, \tag{4}$$

d. h. in diesem Falle ist $\frac{v + v_0}{i}$ statt $\frac{v}{i}$ konstant, wobei v_0 ebenso wie k eine experimentell bestimmte Konstante ist. Die beiden Konstanten können natürlich aus den Ergebnissen der Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden. In vorliegender Arbeit wurde aber für v_0 erst ein annähernder Wert graphisch bestimmt und dann naheliegende v_0-Werte durch Einsetzen in Gleichung (4) geprüft, bis der v_0-Wert gefunden wurde, der die kleinste Summe der Fehlerquadrate in den k-Werten ergab. Diese Methode führte im allgemeinen sehr rasch zum Ziel.

Die so berechneten k-Werte (Tabelle 1b, Spalte 5, sowie B in Fig. 2) zeigen, wenn man von dem letzten eingeklammerten Wert absieht, eine gute Konstanz: der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes aus den ersten fünf Zahlen ist nur $\pm$ 0·27 %. Die eingeklammerte Zahl weicht von diesem Mittelwert mit 7 % ab. Es muss aber bemerkt werden, dass in diesem Falle die beobachtete Volumenveränderung so klein war, dass die Ablesungsfehler schon etwa 5 % ausmachen. Da es wünschenswert war, die Gleichung der Geraden möglichst genau zu bestimmen, schien es berechtigt zu sein, bei der Berechnung der Konstanten keine Rücksicht auf diesen ungenauen Wert zu nehmen. Dass trotzdem auch dieser Wert sich der Geraden gut anschliesst, geht aus Fig. 3 hervor.

Wir haben also gesehen, dass in diesem Falle $\frac{v}{i}$ keine Konstante ist, sondern vielmehr mit zunehmender Stromstärke zunimmt. Aus Gleichung (4) folgt

$$\frac{v}{i} = k - \frac{v_0}{i}, \tag{5}$$

d. h. bei zunehmender Stromstärke nähert sich $\frac{v}{i}$ einem Grenzwert gleich k. Die gefundene Abweichung von der klassischen Theorie ist also besonders deutlich bei niedrigen Werten der Stromstärke, während bei genügend grosser Stromstärke fast konstante Werte

von $\frac{v}{i}$ erhalten werden, die sich k nähern. Es liegt daher nahe als eine Arbeitshypothese anzunehmen, dass das elektrokinetische Potential auch in diesem Falle nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIschen Gleichung berechnet werden kann, nämlich dadurch, dass $\frac{v}{i}$ durch k ersetzt wird:

$$\zeta_0 = 300^2 \cdot \frac{4\pi\eta\varkappa}{D} \cdot \frac{v + v_0}{i} \tag{6}$$

[η, $\varkappa$ und D haben dieselben Bedeutungen wie in Gleichung (1)].

Diese Annahme wird schon jetzt erwähnt, um einen Vergleich zwischen Messungen mit Lösungen von verschiedener Leitfähigkeit zu ermöglichen.

Bei den Berechnungen nach Gleichung (6) wurden für die Zähigkeit und die Dielektrizitätskonstante die Werte für reines Wasser angenommen, was bei der grossen Verdünnung der Lösungen berechtigt ist. Bei 25° sind:

$$\eta = 8{\cdot}96 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1} \cdot g \cdot \mathrm{sec}^{-1}. \quad D = 78{\cdot}8.$$

In Gleichung (6) muss $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung im Diaphragma während der Elektrosmose sein. SMOLUCHOWSKI[1]) hat nämlich dargelegt, dass die Verschiebung der Doppelschicht einen elektrischen Strom längs der Porenwände herbeiführt, welcher sich über dem gewöhnlichen Leitungsstrom superponiert. Bei sehr verdünnten Lösungen kann dieser Konvektionsstrom relativ recht bedeutend sein, wodurch die spezifische Leitfähigkeit im Diaphragma einen scheinbaren Wert, $\varkappa_D$, annimmt, der grösser als $\varkappa$ in der Lösung ist. Wird das Diaphragma als ein Leitfähigkeitsgefäss betrachtet, so ist es klar, dass $\varkappa_D$ aus dem Diaphragmawiderstand W_D berechnet werden kann, wenn die Widerstandskapazität C bekannt ist:

$$C = \varkappa_D \cdot W_D. \tag{7}$$

Die Widerstandskapazität kann aber ihrerseits nach derselben Gleichung ermittelt werden durch Bestimmung des Widerstands, nachdem das Diaphragma mit einer Lösung (z. B. 0·1 norm. KCl) gefüllt worden ist, die so gut leitet, dass die Oberflächenleitung sicherlich vernachlässigt werden kann. FAIRBROTHER und MASTIN, BRIGGS[2]) u. a.

---

[1]) M. v. SMOLUCHOWSKI, Physikal. Z. **6**, 529 bis 531. 1905. GRAETZ, Handb. d. Elektr. u. Magn. **2**, 396 bis 398. 1914. [2]) F. FAIRBROTHER und H. MASTIN, J. chem. Soc. London **125**, 2319 bis 2330. 1924. D. R. BRIGGS, J. physical Chem. **32**, 641 bis 675. 1928.

haben in dieser Weise die spezifische Leitfähigkeit in Diaphragmen bestimmen können.

Im vorliegenden Falle konnte aus den Messungen der Stromstärke und der Elektrodenspannung der Gesamtwiderstand W des Apparats berechnet werden. Dieser ist gleich der Summe des Diaphragmawiderstands (W_D) und dem Widerstand (W_0) in den übrigen Teilen des Apparats:

$$W = W_D + W_0. \tag{8}$$

Nachdem das Diaphragma nach Abschluss der Messungen entfernt wurde, wurde der Apparat mit einem neuen Teil derselben Pufferlösung gefüllt, und der Gesamtwiderstand W' wieder bestimmt. Wie oben ist:

$$W' = W_1 + W_0, \tag{9}$$

wo W_1 offenbar der Widerstand der Lösung in dem Teil der Diaphragmaröhre ist, welcher bisher vom Diaphragma eingenommen wurde. Da die elektrischen Stromlinien in der Diaphragmaröhre gerade sind, kann W_1 aus der Länge L und dem Querschnitt Q des Diaphragmas berechnet werden:

$$W_1 = \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{L}{Q}. \tag{10}$$

Aus (8) bis (10) folgt:

$$W_D = W - \left(W' - \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{L}{Q}\right). \tag{11}$$

In diesem Falle war:

$L = 2{\cdot}00$ cm $\quad Q = 0{\cdot}0855$ cm^2 $\quad \varkappa = 4{\cdot}60 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1} \cdot$ Ohm^{-1}

$W' = 0{\cdot}290$ Megohm

$$W_D = \frac{V}{i} \cdot 10^{-3} - 0{\cdot}239 \text{ Megohm}. \tag{12}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte des Diaphragmawiderstands sind in Tabelle 1b, Spalte 6 angeführt.

Um die Widerstandskapazität des Diaphragmas in obenerwähnter Weise zu bestimmen, wurde nach Beendigung der elektrosmotischen Messungen der Apparat mit 0·1 norm. KCl-Lösung gefüllt, ohne das Diaphragma zu beschädigen, und ein elektrischer Strom in ein und derselben Richtung während 1 Stunde durchgeleitet. Dadurch wurde die Pufferlösung in den Diaphragmaporen der elektrosmotischen Strömung zufolge durch KCl-Lösung ersetzt. Die Stromstärke nahm dabei zuerst zu, wurde aber nach etwa $^1/_4$ Stunde konstant, was darauf deutet, dass schon nach dieser Zeit die Pufferlösung tatsächlich aus dem Diaphragma verdrängt war. Nach Erneuerung der KCl-Lösung

im Apparat wurde der Diaphragmawiderstand in obenerwähnter Weise, durch Messung des Gesamtwiderstands und — nach Wegnahme des Diaphragmas — des Widerstands des mit 0·1 norm. KCl gefüllten Apparats, ermittelt. Es wurde gefunden:

Widerstand des mit 0·1 norm. KCl gefüllten Diaphragmas = $1{\cdot}83 \cdot 10^4$ Ohm bei 25°. Bei dieser Temperatur ist für 0·1 norm. KCl: $\varkappa = 0{\cdot}01288$. Also nach Gleichung (7):

$$C = 236 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$\varkappa_D = \frac{236}{W_D}. \tag{13}$$

Die so berechneten Werte von $\varkappa_D$ sind in Spalte 7 angeführt, während die letzte Spalte die Diaphragmaspannung V_D wiedergibt, die offenbar viel niedriger als die Elektrodenspannung ist:

$$V_D = W_D \cdot i. \tag{14}$$

Bezüglich der Werte des Diaphragmawiderstands ist zu bemerken, dass die vier letzten zwar konstant, die beiden ersten dagegen bedeutend niedriger als jene sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese zwei Messungen gegen Ende der Messreihe ausgeführt wurden, als das Chlorkalium von den Agarröhren schon ziemlich reichlich in die Lösung eindiffundiert war. Der Widerstand in den Seitengefässen war dadurch kleiner geworden, so dass in diesem Falle für die Konstante in der Gleichung (12) ein entsprechend niedrigerer Wert eingesetzt werden sollte, um W_D fehlerfrei zu erhalten. In der Tat dürfte daher der Diaphragmawiderstand auch hier etwa den gleichen Wert gehabt haben wie bei den Messungen mit geringerer Stromstärke. Die fehlerhaften beiden Werte sind eingeklammert und klein gedruckt. Dieser Übelstand könnte selbstverständlich dadurch vermieden werden, wenn die Diaphragmaspannung mittels zweier mit Lösung gefüllten, dicht an den beiden Seiten des Diaphragmas endenden Glasröhrchen an ein Elektrometer abgezweigt wird. Um den Apparat jedoch nicht zu komplizieren, wurde hiervon abgesehen.

Selbstverständlich wurden auch die beiden ersten Werte von $\varkappa_D$ und V_D durch die Berechnung aus W_D falsch und sind daher auch eingeklammert. Die vier richtigen Werte von $\varkappa_D$ sind konstant, und deren Mittelwert ($\varkappa_D = 4{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$) ist 2% kleiner als die Leitfähigkeit der Lösung. Dieser Unterschied liegt innerhalb der Versuchsfehler. Hier wurde also $\varkappa_D = \varkappa$ gefunden, was bei dem verhältnismässig hohen Leitvermögen der Lösung nur zu erwarten war. Da das gleiche Er-

gebnis auch bei anderen Fällen gefunden wurde, schien es berechtigt zu sein, in den übrigen Fällen auf die Bestimmung von $\varkappa_D$ zu verzichten.

Um den Vergleich verschiedener Diaphragmen zu ermöglichen, wurde als ein Mass ihrer Porosität der Gesamtquerschnitt der Poren in der folgenden, zwar nur annähernden Weise berechnet. Das Diaphragma wurde als ein Bündel von Kapillaren mit der durchschnittlichen Länge l angesehen, deren Gesamtquerschnitt q sei. Sind ausserdem:

$\varDelta$ = das Gesamtvolumen des Diaphragmas $= L \cdot Q$,
a = die Masse der Palmitinsäure,
ν = das spezifische Volumen der Palmitinsäure,
C = die Widerstandskapazität des Diaphragmas,

so ist offenbar:

$$\varDelta - a \cdot \nu = l \cdot q$$

und

$$C = \frac{l}{q} \cdot$$

Also

$$q = \sqrt{\frac{\varDelta - a \cdot \nu}{C}}. \quad (15)$$

Da Angaben über die Dichte der festen Palmitinsäure in der Literatur nicht zu finden waren, wurde sie nach dem Schwebeverfahren unter Anwendung von Rohrzuckerlösung bestimmt. Es wurde gefunden: Dichte = 1·015. Also $\nu = 0{\cdot}985$.

Die Masse der Palmitinsäure wurde nach Beendigung der Messungen bestimmt. In diesem Falle war:

$$a = 0{\cdot}0957 \text{ g} \qquad \varDelta = 0{\cdot}1710 \text{ cm}^3 \qquad C = 236 \text{ cm}^{-1}$$

Also

$$q = 0{\cdot}0180 \text{ cm}^2.$$

4. Die Messungen und deren Ergebnisse.

Sämtliche Messungen wurden genau in der soeben beschriebenen Weise durchgeführt; doch wurde im allgemeinen von der Bestimmung des Leitvermögens im Diaphragma abgesehen. Der Raumersparung wegen werden die Einzelwerte hier nicht wiedergegeben; die Tabellen enthalten nur die Mittelwerte der Stromstärken und Volumengeschwindigkeiten sowie die daraus berechneten Grössen $\frac{v}{i}$ und $\frac{v + v_0}{i}$.

Die Messungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. Messungen bei konstanter Porengrösse mit Lösungen von verschiedener H-Ionenaktivität. Da es ausserordentlich

Tabelle 2. Druckabhängigkeit der Elektrosmose bei verschiedenen Wasserstoffexponenten.

Apparat II. 25·0°. $a = 0·0884$ g. $\Delta = L \cdot Q = 1·5 \cdot 0·0855 = 0·1283$ cm³.

Nr. 2. $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·82$. $\varkappa = 4·59 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2788	0·2833	0·984	0·995
0·2065	0·2105	0·981	0·995
0·1311	0·1348	0·973	0·995
0·0663	0·0703	0·943	0·986
0·0311	0·0342	0·909	0·997
0·0150	0·0171	0·878	[1·053]
			0·993 $\pm 0·001_3$

$k = 0·993$. $10^4 \cdot v_0 = 30 \pm 1·2$.
$C = 607$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 58·6$ mV.

Nr. 3. $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·82$. $\varkappa = 4·59 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·3273	0·332	0·986	1·000
0·2420	0·2444	0·990	1·009
0·1503	0·1543	0·974	1·004
0·0733	0·0779	0·941	1·001
0·0353	0·0398	0·887	1·004
0·0097	0·0115	0·844	[1·247]
			1·004 $\pm 0·001_1$

$k = 1·004$. $10^4 \cdot v_0 = 46·5 \pm 2·8$.
$C = 517$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 59·2$ mV.

Nr. 4. $c_{HAc} = 1·48 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 5·34$. $\varkappa = 4·50 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2593	0·2512	1·032	1·046
0·1683	0·1653	1·018	1·039
0·0796	0·0811	0·982	1·025
0·0397	0·0416	0·954	1·039
0·0103	$0·0118_7$	0·868	[1·162]
			1·037 $\pm 0·003_0$

$k = 1·037$. $10^4 \cdot v_0 = 35 \pm 1·5$.
$C = 489$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 60·0$ mV.

Nr. 5. $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·83$. $\varkappa = 4·59 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2363	0·2583	0·915	0·925
0·1563	0·1723	0·907	0·923
0·0733	0·0826	0·887	0·919
0·0360	0·0418	0·861	0·923
			0·922 $\pm 0·000_9$

$k = 0·922$. $10^4 \cdot v_0 = 26 \pm 1·4$.
$C = 485$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 54·4$ mV.

Nr. 6. $c_{HAc} = 9·40 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·40$. $\varkappa = 4·60 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2030	0·2568	0·791	0·793
0·1337	0·1682	0·795	0·798
0·0650	0·0824	0·789	0·795
0·0327	0·0419	0·780	0·792
0·0142	$0·0184_7$	0·769	0·796
		0·785 $\pm 0·003_1$	0·795 $\pm 0·000_7$

$k = 0·795$. $10^4 \cdot v_0 = 5 \pm 1·2$.
$C = 494$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 47·0$ mV.

Nr. 7. $c_{HAc} = 23·9 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 3·99$. $\varkappa = 4·88 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·1700	0·2732	0·622	0·623
0·1127	0·1789	0·630	0·631
0·0550	0·0873	0·630	0·632
0·0269	0·0436	0·617	0·621
0·0123	$0·0198_7$	0·617	0·629
		0·623 $\pm 0·002_0$	0·627 $\pm 0·001_4$

$k = 0·627$. $10^4 \cdot v_0 = 2 \pm 2·1$.
$C = 494$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 39·3$ mV.

Nr. 8. $c_{HAc} = 4·86 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 3·68$. $\varkappa = 5·17 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·1447	0·2900	0·499	
0·0963	0·1900	0·507	
0·0483	0·0934	0·517	
0·0234	0·0474	0·494	
0·0105	0·0208	0·505	
		0·504 $\pm 0·002_7$	

$k = 0·504$. $10^4 \cdot v_0 = 0 \pm 3·1$.
$C = 491$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 33·5$ mV.

Nr. 9. $c_{HAc} = 0·59 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 5·63$. $\varkappa = 4·50 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2863	0·2588	1·107	1·119
0·1814	0·1664	1·090	1·111
0·1443	0·1330	1·085	1·111
0·0880	0·0840	1·048	1·088
0·0433	0·0419	1·034	1·114
			1·109 $\pm 0·003_6$

$k = 1·109$. $10^4 \cdot v_0 = 34 \pm 4·8$.
$C = 473$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 64·2$ mV.

Nr. 10. $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·82$. $\varkappa = 4·58 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2307	0·2549	0·905	0·915
0·1908	0·2100	0·909	0·920
0·1503	0·1665	0·903	0·917
0·1102	0·1226	0·899	0·918
0·0727	0·0820	0·887	0·916
0·0359	0·0417	0·861	0·919
			0·917 $\pm 0·000_5$

$k = 0·917$. $10^4 \cdot v_0 = 24 \pm 1·1$.
$C = 490$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 54·0$ mV.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr. 11. $c_{HAc} = 5·92 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 4·60$. $\varkappa = 4·57 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2187	0·2591	0·844	0·852
0·1368	0·1634	0·837	0·850
0·1031	0·1231	0·838	0·854
0·0684	0·0831	0·823	0·847
0·0338	0·0420	0·804	0·853
0·0148	0·0193	0·767	[0·870]
			0·851 $\pm 0·000_8$

$k = 0·851$. $10^4 \cdot v_0 = 20 \pm 0·9$. $C = 487$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 50·0$ mV.

Nr. 12. $c_{HAc} = 0·93 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 5·41$. $\varkappa = 4·45 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2677	0·2546	1·052	1·066
0·1648	0·1592	1·035	1·058
0·1261	0·1227	1·028	1·058
0·0826	0·0830	0·995	1·040
0·0401	0·0414	0·968	1·058
0·0186	0·0191	0·974	[1·168]
			1·056 $\pm 0·002_9$

$k = 1·056$. $10^4 \cdot v_0 = 37 \pm 4·1$. $C = 479$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 60·4$ mV.

Nr. 13. $c_{HAc} = 2·35 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 5·02$. $\varkappa = 4·48 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·1968	0·2064	0·954	0·969
0·1528	0·1620	0·943	0·964
0·1138	0·1213	0·938	0·965
0·0734	0·0803	0·914	0·955
0·0359	0·0405	0·886	0·968
0·0163	0·0187	0·872	[1·049]
			0·964 $\pm 0·001_7$

$k = 0·964$. $10^4 \cdot v_0 = 33 \pm 2·0$. $C = 491$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 55.5$ mV.

Nr. 14. $c_{HAc} = 0·59 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 5·65$. $\varkappa = 4·49 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2258	0·2138	1·056	1·080
0·1743	0·1666	1·046	1·077
0·1328	0·1287	1·032	1·072
0·0848	0·0844	1·005	1·066
0·0403	0·0420	0·960	1·081
			1·075 $\pm 0·001_9$

$k = 1·075$. $10^4 \cdot v_0 = 51 \pm 2·2$. $C = 468$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 62·1$ mV.

Nr. 15. $c_{HAc} = 48·6 \cdot 10^{-3}$ norm. $p_H = 3·70$. $\varkappa = 5·21 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·1147	0·2384	0·481	
0·0919	0·1885	0·487	
0·0688	0·1407	0·489	
0·0463	0·0942	0·492	
0·0233	0·0477	0·489	
0·0103	0·0215	0·479	
		0·486 $\pm 0·001_4$	

$k = 0·486$. $10^4 \cdot v_0 = 0 \pm 1·7$. $C = 489$ cm⁻¹. $\zeta_0 = 32·6$ mV.

schwierig ist, Diaphragmen gleicher Porengrösse herzustellen, wurden diese Messungen (Nr. 2 bis 15, Tabelle 2) an ein und demselben Diaphragma durchgeführt. Der zwischen den verschiedenen Messreihen notwendige Umtausch der Lösung im Diaphragma wurde elektrosmotisch dadurch bewirkt, dass, nachdem der Apparat zu beiden Seiten des Diaphragmas mit der neuen Pufferlösung gefüllt wurde, ein elektrischer Strom in einer Richtung während 1 Stunde durchgeleitet wurde. Die Diaphragmaröhre wurde dann mit einem anderen Teil der neuen Pufferlösung vorsichtig ausgespült und mit dieser Lösung gefüllt im Thermostaten bis zu Beginn der nächsten Messreihe (etwa 20 Stunden) aufbewahrt. Diese Reihen sind in Tabelle 2 nach der Zeitfolge geordnet.

2. Messungen bei konstanter H-Ionenaktivität (p_H=4·8) an Diaphragmen verschiedener Porengrössen. Hierher gehören die Messungen Nr. 1 und 16 bis 21, Tabelle 1 und 3.

Tabelle 3. Druckabhängigkeit der Elektrosmose bei verschiedenen Porenweiten.

25·0° $c_{HAc} = 3·73 \cdot 10^{-3}$ norm.

Nr. 16. Apparat II. $a = 0·0616$ g. $\Delta = 0·0855$ cm³. $p_H = 4·82$. $\varkappa = 4·57 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·5257	0·540	0·974	0·982
0·3738	0·386	0·969	0·980
0·2129	0·2244	0·949	0·969
0·1051	0·1120	0·938	0·980
0·0517	0·0576	0·898	0·979
0·0253	0·0290	0·871	[1·031]
			0·978 $\pm 0·001_5$

$k = 0·978$. $\zeta_0 = 57·9$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 46 \pm 4·6$. $C = 322$ cm⁻¹. $q = 8·78 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr. 17. Apparat II. $a = 0·1229$ g. $\Delta = 0·1710$ cm³. $p_H = 4·83$. $\varkappa = 4·59 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·2398	0·2562	0·936	0·952
0·1695	0·1842	0·920	0·941
0·1103	0·1201	0·918	0·951
0·0530	0·0600	0·883	0·948
0·0249	0·0304	0·819	0·947
0·0110	0·01506	0·731	[0·990]
			0·948 $\pm 0·001_2$

$k = 0·948$. $\zeta_0 = 55·9$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 39 \pm 2·2$. $C = 725$ cm⁻¹. $q = 8·30 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr. 18. Apparat I. $a = 0·0361$ g. $\Delta = 0·0445$ cm³. $p_H = 4·80$. $\varkappa = 4·59 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·1066	0·1250	0·853	0·863
0·0677	0·0775	0·874	0·890
0·0320	0·0368	0·870	0·905
0·0150	0·0187	0·802	0·872
0·0070	0·00926	[0·756]	[0·896]
		0·850 $\pm 0·011$	0·883 $\pm 0·006$

$k = 0·883$. $\zeta_0 = 52·1$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 13 \pm 5$. $C = 1275$ cm⁻¹. $q = 2·64 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr. 19. Apparat I. $a = 0·0377$ g. $\Delta = 0·0445$ cm³. $p_H = 4·80$. $\varkappa = 4·57 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·0897	0·1028	0·873	0·905
0·0664	0·0765	0·868	0·911
0·0417	0·0497	0·839	0·905
			0·907 $\pm 0·001_3$

$k = 0·907$. $\zeta_0 = 53·3$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 33 \pm 1$. $C = 1930$ cm⁻¹. $q = 1·96 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr. 20. Apparat I. $a = 0·0321$ g. $\Delta = 0·0445$ cm³. $p_H = 4·81$. $\varkappa = 4·61 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·3995	0·428	0·934	0·944
0·1523	0·1721	0·884	0·911
0·0739	0·0848	0·871	0·923
0·0345	0·0419	0·823	0·928
			0·927 $\pm 0·004_6$

$k = 0·927$. $\zeta_0 = 55·0$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 44 \pm 14$. $C = 455$ cm⁻¹. $q = 5·33 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr. 21. Apparat I. $a = 0·0254$ g. $\Delta = 0·0445$ cm³. $p_H = 4·84$. $\varkappa = 4·55 \cdot 10^{-4}$.

v mm³/sec	i mA	$\frac{v}{i}$ cm³/Coul.	$\frac{v+v_0}{i}$ cm³/Coul.
0·3211	0·457	0·703	0·795
0·1300	0·2267	0·573	0·759
0·0483	0·1147	0·421	0·788
			0·781 $\pm 0·007_3$

$k = 0·781$. $\zeta_0 = 45·7$ mV. $10^4 \cdot v_0 = 421 \pm 22$. $C = 145$ cm⁻¹. $q = 11·6 \cdot 10^{-3}$ cm².

Bei sämtlichen Messungen wurde gefunden, dass die Palmitinsäure negativ geladen war, was ja mit ihrem acidoiden Charakter übereinstimmt.

In allen Fällen mit Ausnahme zweier wurde das im vorigen Abschnitt dargelegte Ergebnis bestätigt, dass die Volumengeschwindigkeit der Stromstärke nicht proportional ist, sondern nur eine lineare Funktion dieser. Nur in zwei Fällen (Messungen Nr. 8 und 15) wurde

die Forderung der HELMHOLTZschen Theorie, dass $\frac{v}{i}$ unabhängig von i ist, genau bestätigt. In einigen Fällen, wo die Abweichung von der klassischen Theorie nur unbedeutend war, wurden, um die bessere Konstanz in $\frac{v + v_0}{i}$ hervorzuheben, Mittelwerte und wahrscheinliche Fehler von sowohl $\frac{v + v_0}{i}$ als auch $\frac{v}{i}$ berechnet. Der bedeutend kleinere Fehler im erstgenannten Falle zeigt, dass es berechtigt ist, auch hier einen v_0-Wert einzuführen. In den Reihen, wo v_0 klein oder gar gleich Null gefunden wurde, wurde bei der Berechnung auch die Möglichkeit berücksichtigt, dass v_0 eventuell negativ sein könnte. In keinem Falle wurde aber die beste Konstanz in $\frac{v + v_0}{i}$ für negative v_0-Werte gefunden.

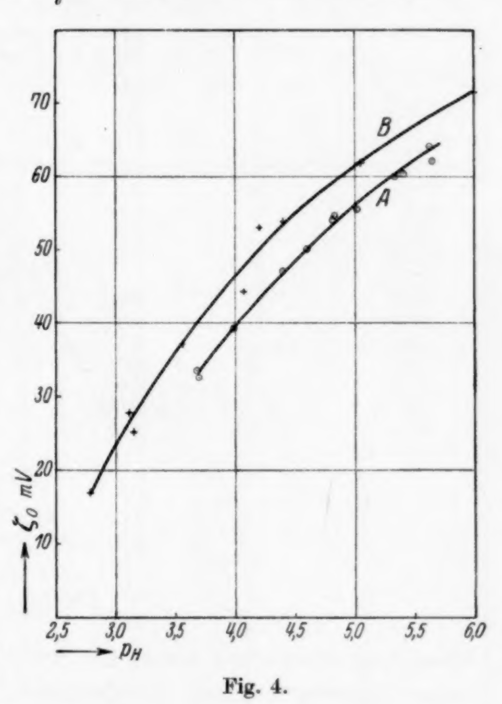


Fig. 4.

Betrachten wir jetzt die Ergebnisse der Messungen bei konstanter Porengrösse näher (Tabelle 2). Erstens muss bemerkt werden, dass die Widerstandskapazität zwar in den letzten zwölf Messreihen genügend konstant war, in den beiden ersten (Nr. 2 und 3) dagegen abweichende höhere Werte hatte. Das deutet darauf hin, dass während der ersten 2 bis 3 Tage nach Herstellung des Diaphragmas sich eine gewisse Nachwirkung der mechanischen Bearbeitung beim Einpacken geltend machte, die eine langsame Vergrösserung des Porengesamtquerschnitts herbeiführte. Um die Bedingung der konstanten Porengrösse einzuhalten, wurden daher die Messreihen Nr. 2 und 3 in die zusammenfassende Tabelle 4 nicht mitaufgenommen.

Bezüglich des elektrosmotischen Vorgangs ist es dabei auffallend, dass sowohl ζ_0, nach Gleichung (6) berechnet, als auch v_0 Funktionen

von p_H sind. Das elektrokinetische Potential ζ_0 als Funktion von p_H wird durch die Kurve A in Fig. 4 dargestellt. Die Kurve B bezieht sich auf ältere elektrosmotische Messungen des Verfassers, die an Palmitinsäurediaphragmen mit Phthalat-HCl- und Phthalat-$NaOH$-Puffern ausgeführt wurden. Diese Lösungen wurden nach CLARK und LUBS[1]) hergestellt und in einer Verdünnung verwendet, die eine Kaliumphthalatkonzentration gleich 0·005 mol. ergab. Diese älteren

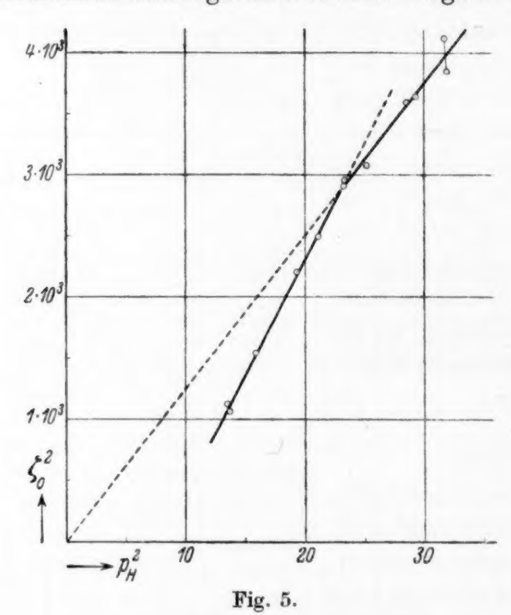


Fig. 5.

Messungen wurden bei konstanter Stromstärke durchgeführt und sind daher als weniger genau zu bezeichnen.

Die gefundenen Werte können scheinbar durch eine kontinuierliche Kurve A wiedergegeben werden, in der Tat ist aber ζ_0 in diesem Falle keine stetige Funktion von p_H. Wird nämlich ζ_0^2 gegen p_H^2 aufgetragen (Fig. 5), schliessen sich die Punkte gut zwei Geraden an, die sich im Punkte $p_H^2 = 23·0$ schneiden. Die Verlängerung der Geraden, welche die Werte für $p_H^2 \geq 23·0$ am besten wiedergibt, geht genau durch den Ursprung. Aus den Gleichungen der Geraden folgt für das elektrokinetische Potential in Millivolt:

[1]) W. M. CLARK, The determination of hydrogen ions, 2. Aufl. Baltimore 1922. Vgl. 3. Aufl. London 1928.

$$\zeta_0 = 13{\cdot}78 \cdot \sqrt{p_H} - 7{\cdot}84 \qquad \text{für} \quad p_H \leq 4{\cdot}80 \qquad (16\,a)$$

und

$$\zeta_0 = 11{\cdot}19 \cdot p_H \qquad \text{für} \quad p_H \geq 4{\cdot}80 \qquad (16\,b)$$

Die befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenen und aus den Gleichungen (16) berechneten Werten geht aus Tabelle 4 hervor.

Tabelle 4. Einfluss des Wasserstoffexponenten auf ζ_0 und v_0. 25·0°. $q = 9{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$ cm².

Nr.	p_H	ζ_0 gef. mV	ζ_0 ber. [Gl. (16a)] mV	ζ_0 ber. [Gl. (16b)] mV	$10^4 \cdot v_0$ gef.	$10^4 \cdot v_0$ ber. [Gl. (17)]
1	2	3	4	5	6	7
8	3·68	33·5	32·9	—	0	[3·7]
15	3·70	32·6	33·3	—	0	[3·9]
7	3·99	39·3	39·2	—	2	[7·0]
6	4·40	47·0	46·8	—	5	[14·5]
11	4·60	50·0	50·3	—	20	19·4
10	4·82	54·0	54·1	53·9	24	25·3
5	4·83	54·4	54·3	54·0	26	25·5
13	5·02	55·5	—	56·2	33	30·3
4	5·34	60·0	—	59·7	35	37·0
12	5·41	60·4	—	60·5	37	38·1
9	5·63	64·2	—	63·0	34 } 42·5	41·0
14	5·65	62·1	—	63·2	51 }	41·2

v_0 als Funktion von p_H wird durch die ausgezogene Kurve in Fig. 6 dargestellt. Für $p_H \geq 4{\cdot}6$ können die v_0-Werte (Tabelle 4) aus der H-Ionenaktivität a_H nach folgender empirischer Gleichung berechnet werden (siehe im nächsten Abschnitt):

$$v_0 = \frac{8{\cdot}42 \cdot 10^{-8}}{a_H + 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}}. \qquad (17)$$

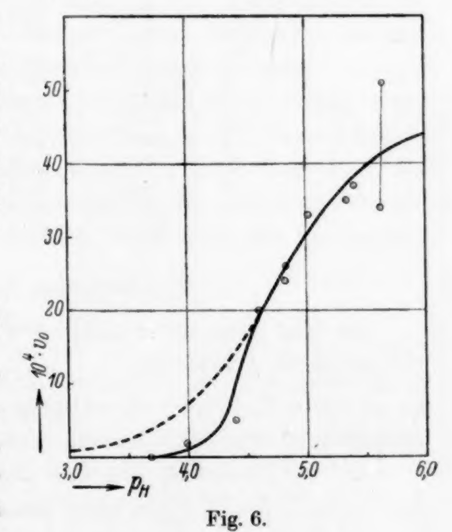


Fig. 6.

Die Messungen bei konstanter H-Ionenaktivität (Tabelle 1 und 3 sowie Reihe Nr. 2, 3, 5 und 10 in Tabelle 2) wurden vorgenommen, um einen etwaigen Einfluss der Porengrösse auf die Elektrosmose darzulegen. Aus der zusammenfassenden Tabelle 5 geht auch tatsächlich hervor, dass sowohl ζ_0 als auch v_0 von der Porengrösse

abhängig ist. Wenn der Gesamtquerschnitt q der Poren mit einer Zehnerpotenz zunimmt, nimmt auch v_0 in etwa dem gleichen Masse zu, während ζ_0 etwa 15% zunimmt. Doch sind die ζ_0- und v_0-Werte sehr unregelmässig und können daher nicht durch kontinuierliche Kurven, die die Abhängigkeit von q zeigen, wiedergegeben werden, was damit zusammenhängen dürfte, dass es bei der Herstellung eines Diaphragmas nicht immer gelingt, in den verschiedenen Teilen die gleiche Porosität zu erhalten. In solchen Fällen ist aber q kein genügender Ausdruck für den Bau des Diaphragmas. Nach einer im nächsten Abschnitt durchgeführten Ableitung soll v_0 proportional q sein. Die Werte von $\frac{v_0}{q}$, die daher in Tabelle 5 mitaufgenommen sind, zeigen zwar keinen ausgeprägten Gang, sind aber zu ungenau, um diese Frage zu entscheiden.

Tabelle 5. Einfluss der Porenweite des Diaphragmas auf ζ_0 und v_0. 25·0°. $p_H = 4{\cdot}82$.

Nr.	$10^3 \cdot q$ $10^3\,\mathrm{cm}^2$	ζ_0 mV	$10^4 \cdot v_0$ $10^4\,\frac{\mathrm{mm}^3}{\mathrm{sec}}$	$10\,\frac{v_0}{q}$
1	2	3	4	5
19	1·96	53·3	33	17
18	2·64	52·1	13	4·9
20	5·33	55·0	44	8·3
2	8·24	58·6	30	3·6
17	8·30	55·9	39	4·7
16	8·78	57·9	46	5·2
3	8·93	59·2	46·5	5·2
10	9·17	54·0	24	2·6
5	9·22	54·4	26	2·8
21	11·6	45·7	421	36
1	18·0	60·2	201	11

5. Diskussion der Ergebnisse.

Es liegt jetzt die Aufgabe vor, die gefundene Gesetzmässigkeit, die durch die Gleichung

$$v = k \cdot i - v_0 = k \cdot (i - i_0) \tag{18}$$

ausgedrückt wird, zu deuten.

Bei Elektrosmose übt das elektrische Feld eine Kraft auf die Ladungen in der Doppelschicht aus, die proportional der Feldstärke ist. Da die Feldstärke ihrerseits proportional der Stromstärke ist, kann diese als direktes Mass der in der Doppelschicht wirkenden elektrischen Schubkraft angesehen werden. Von diesem Gesichtspunkt aus besagt

Gleichung (18), dass die elektrosmotische Strömung nicht durch die volle, sondern durch die mit einer konstanten Grösse verminderte Schubkraft bewirkt wird. Mit anderen Worten, die Schubkraft muss einen Schwellenwert überschritten haben, ehe eine Strömung eintreten kann (siehe jedoch weiter unten).

Die elektrische Schubkraft erweckt eine gleich grosse Gegenschubspannung, τ, die von der Reibung der Flüssigkeit herrührt. Dem erwähnten Schwellenwerte Rechnung tragend, muss aber der NEWTONsche Ansatz mit einem vom Geschwindigkeitsgefälle $\left(\frac{du}{dx}\right)$ unabhängigen Glied ϑ ergänzt werden:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} + \vartheta. \tag{19}$$

Diese Gleichung ist in die Theorie der Viscosität kolloider Lösungen von BINGHAM eingeführt und von mehreren Forschern[1]) verwendet worden, um die Abhängigkeit der Viscosität von der Strömungsgeschwindigkeit zu erklären. Diese Abhängigkeit wurde von HATSCHEK, HESS, FREUNDLICH u. a.[2]) auf elastische Eigenschaften der Sole zurückgeführt. Das Zusatzglied ϑ trägt der Elastizität Rechnung und wurde als Fliesselastizität oder Fliessfestigkeit bezeichnet. Es hat sich zwar herausgestellt, dass diese Gleichung den Verhältnissen bei Viscositätsmessungen nicht voll genügt[3]); eine Prüfung derselben scheint in diesem Zusammenhang doch berechtigt zu sein.

Zu dem Zweck wird die elementare PERRINsche[4]) Ableitung unter Verwendung von Gleichung (19) durchgeführt, wobei δ die Doppelschichtdicke, σ die Ladung der Flächeneinheit der Doppelschicht, H die Feldstärke und u die lineare Geschwindigkeit der elektrosmotischen Strömung bedeuten. Die elektrische Schubspannung $H\sigma$ muss gleich der Gegenschubspannung τ sein:

$$H\sigma = \eta \cdot \frac{u}{\delta} + \vartheta.$$

[1]) E. C. BINGHAM, Bl. Bur. Stand. **13**, 309 bis 353. 1916. A. SZEGVARI, Z. physikal. Ch. **108**, 175 bis 184. 1924. M. REINER, Koll. Z. **39**, 80 bis 87, 314 bis 315, 383. 1926. **43**, 1 bis 5. 1927. G. W. S. BLAIR, Koll. Z. **47**, 76 bis 81. 1929. **48**, 283. 1929. [2]) E. HATSCHEK, Koll. Z. **13**, 88 bis 96. 1913. W. R. HESS, Koll. Z. **27**, 154 bis 163. 1920. H. FREUNDLICH und E. SCHALEK, Z. physikal. Ch. **108**, 153 bis 174. 1924. [3]) WO. OSTWALD, Koll. Z. **47**, 176 bis 187. 1929. M. REINER und R. E. RIWLIN, Koll. Z. **43**, 72 bis 78. 1927. **44**, 9 bis 10, 272. 1928. **50**, 199 bis 207. 1930. **54**, 175 bis 181. 1931. H. KROEPELIN, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 291 bis 330. 1930. [4]) J. PERRIN, J. Chim. physique **2**, 601 bis 651. 1904.

Wird die Doppelschicht als ein Kondensator vom Potential ζ_0 betrachtet, so ist

$$\zeta_0 = \frac{4\pi\delta\sigma}{D}.$$

Also

$$\zeta_0 = \frac{4\pi\eta}{DH} \cdot \left(u + \frac{\delta\vartheta}{\eta}\right). \tag{20a}$$

Führen wir jetzt die Volumengeschwindigkeit ($v = uq$) und die Stromstärke ($i = Hq\varkappa$) ein, und gehen zugleich von den elektrostatischen zu den elektrotechnischen Einheiten über, so wird

$$\zeta_0 = 300^2 \cdot \frac{4\pi\eta\varkappa}{Di} \left(v + \frac{q\delta\vartheta}{\eta}\right). \tag{20b}$$

Das zweite Glied in der Klammer ist unabhängig von v und i, d. h. es ist bei gegebenem Diaphragma und gegebener Flüssigkeit eine Konstante, die mit v_0 bezeichnet wird:

$$\zeta_0 = 300^2 \cdot \frac{4\pi\eta\varkappa}{D} \cdot \frac{v + v_0}{i}, \tag{20c}$$

wo

$$v_0 = \frac{q\delta\vartheta}{\eta}. \tag{21}$$

Die Gleichung (20c) ist identisch mit der im Abschn. 3 eingeführten Gleichung (6). Die Ableitung zeigt, dass es möglich ist, die gefundene Abweichung von der HELMHOLTZschen Gleichung durch die Annahme einer Fliessfestigkeit in der Doppelschicht zu erläutern. Es muss aber bemerkt werden, dass die Ableitung nicht streng ist und gewisse Vorstellungen voraussetzt, die nicht ganz zutreffend sind, z. B. wurde die Doppelschicht als ein Kondensator betrachtet, obgleich eine diffuse Doppelschicht den Verhältnissen besser entspräche. Ausserdem haben die Einwände, die gegen die Verwendung des Ansatzes (19) bei Viscositätsmessungen erhoben worden sind, teilweise auch hier ihre Berechtigung. Nach Gleichung (18) soll nämlich bei einer Stromstärke, die kleiner als der Schwellenwert i_0 ist, keine Elektrosmose stattfinden; in der Tat wird aber im allgemeinen eine winzig kleine elektrosmotische Strömung beobachtet, die doch ihrer Geringfügigkeit zufolge ausserordentlich schwierig zu messen ist. In einigen Messreihen war auch der letzte v-Wert grösser als Gleichung (18) fordert, wie die eingeklammerten k-Werte zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Gerade sehr nahe der Abszissenachse in eine Kurve übergeht, die in dem Ursprung endet. In dem durch den verwendeten Apparat erreichbaren Gebiet gibt doch die Gerade, wie die Tabellen zeigen, die Messungen sehr gut wieder.

Der durch die Ableitung gefundene Ausdruck (21) für die Konstante v_0 zeigt, dass v_0 proportional dem Gesamtquerschnitt q sein soll, wenn man wenigstens in erster Näherung annehmen darf, dass δ und ϑ unabhängig von q sind. Wie schon erwähnt, kann diese Frage an Hand vorliegender Messungen nicht entschieden werden.

Die Messungen bei gleicher Porengrösse und verschiedenen p_H zeigten, dass $v_0 = 0$ wenn $p_H < 4{\cdot}0$ war. Das ist nur dadurch möglich, dass entweder δ oder ϑ bei diesen p_H-Werten gleich Null ist. Da indessen das elektrokinetische Potential bei $p_H = 4$ noch gleich etwa 40 Millivolt ist, darf man kaum annehmen, dass die Doppelschichtdicke $\delta = 0$ ist. Die einzige Möglichkeit ist daher, dass $\vartheta = 0$ bei $p_H < 4{\cdot}0$ ist. Vielleicht ist es daher auch berechtigt anzunehmen, dass im ganzen untersuchten Gebiet die p_H-Abhängigkeit der v_0-Werte in erster Näherung von Veränderungen der Fliessfestigkeit ϑ herrührt. Es kann in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, dass FREUNDLICH und NEUKIRCHER[1]) durch Viscositätsmessungen an Gelatinelösungen zeigen konnten, dass ϑ abhängig von p_H war.

Da die Kurve (Fig. 6), die v_0 als Funktion von p_H zeigt, äusserliche Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Dissoziationsgrad-p_H-Kurve hat, wurde eine entsprechende Funktion rechnerisch geprüft, nämlich:

$$\frac{v_0}{v_m - v_0} = \frac{K_a}{a_H}$$

oder

$$v_0 = \frac{\beta}{a_H + K_a}, \tag{22}$$

wo a_H die H-Ionenaktivität, v_m der Maximalwert von v_0, K_a und β $(= v_m \cdot K_a)$ Konstante sind. Eine vorläufige Prüfung zeigte, dass die v_0-Werte bei $p_H \geqq 4{\cdot}6$ der Gleichung genügen, bei $p_H \leqq 4{\cdot}4$ dagegen nicht. Unter Zugrundelegung der acht letzten Werte in Tabelle 4 wurden β-Werte in der Nähe des bei der vorläufigen Rechnung gefundenen Wertes durch Einsetzen in Gleichung (22) geprüft, bis die kleinste Summe der Fehlerquadrate der K_a-Werte erhalten wurde. In der Weise wurde die Gleichung (17) gefunden, die ja auch wie folgt geschrieben werden kann:

$$v_0 = 46{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}}{a_H + 1{\cdot}82 \cdot 10^{-5}}. \tag{23}$$

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten (Tabelle 4) sind als gut zu bezeichnen, wenn die grossen wahr-

[1]) H. FREUNDLICH und H. NEUKIRCHER, Koll. Z. 38, 180 bis 181. 1926.

scheinlichen Fehler der gefundenen Werte berücksichtigt werden. Dagegen weichen die berechneten Werte für $p_H < 4·6$, die durch die gestrichelte Kurve in Fig. 6 wiedergegeben werden, erheblich von den gefundenen ab.

Die so gefundene K_a-Zahl ist dadurch bemerkenswert, dass sie mit nur 2 % von der Affinitätskonstante K_E der Essigsäure abweicht. Bei 25° ist nämlich:

$$K_a = (1·82 \pm 0·06) \cdot 10^{-5} \quad \text{und} \quad K_E = 1·86 \cdot 10^{-5}.$$

Dieses Ergebnis scheint darauf zu deuten, dass die Natriumacetat-Essigsäuremischung nicht nur als p_H-Regulator wirkt, sondern auch einen spezifischen Einfluss auf die Verhältnisse in der Doppelschicht ausübt. Wie dieser Einfluss am besten aufgefasst werden soll, ist schwer zu entscheiden. Es sei nur darauf hingewiesen, dass *Na*-Ionen sicherlich in die äussere Schicht abgegeben werden, wodurch die Dissoziation der Palmitinsäuremoleküle in der Oberfläche der festen Phase erhöht wird. Wird aber die Essigsäurekonzentration bei konstanter Acetatkonzentration gesteigert, muss ein Teil der *Na*-Ionen in der Doppelschicht wieder ausgetauscht werden. Bei erhöhter Essigsäurekonzentration muss ausserdem die spärliche Dissoziation der reinen Palmitinsäure stark abnehmen, was möglicherweise die rasche, mit Gleichung (23) unvereinbare Abnahme von v_0 im p_H-Gebiet 4·4 bis 3·7 erklären könnte.

Es könnte vielleicht erwartet werden, dass die Affinitätskonstante der Palmitinsäure statt der der Essigsäure in der $v_0 - p_H$-Funktion erscheinen sollte. Von Bedeutung ist daher die Frage, wieviel der gefundene K_a-Wert von der Affinitätskonstante der Palmitinsäure abweicht. Diese ist aber niemals bestimmt worden, EGNÉR und HÄGG[1]) haben zwar darauf hingewiesen, dass die Affinitätskonstanten der höheren Fettsäuren aller Wahrscheinlichkeit nach sehr nahe gleich $1 \cdot 10^{-5}$ sind. Es kann daher kaum berechtigt sein, die K_a-Konstante als die Affinitätskonstante der Palmitinsäure anzusehen. Um den Einfluss der **Pufferlösungen** auf die Stromstärkeabhängigkeit bei Elektrosmose klarzulegen, muss natürlich die vorliegende einzige Messreihe durch Messungen mit Puffern verschiedener Zusammensetzung ergänzt werden.

Die durch die Gleichungen (16) ausgedrückte p_H-Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials ist wegen der Diskontinuität bei $p_H = 4·80$ von besonderem Interesse. Auf eine theoretische Deutung dieses Über-

[1]) H. EGNÉR und G. HÄGG, Phil. Mag. (7) 4, 667 bis 670. 1927.

gangs zwischen den beiden Funktionen (16a) und (16b) muss natürlich solange verzichtet werden, bis der vorliegende einzige Fall durch ein genügend umfassendes experimentelles Material ergänzt worden ist. Es sei nur hervorgehoben, dass die Unstetigkeit der $\zeta_0 - p_H$-Funktion wahrscheinlich auf eine durchgreifende Veränderung in der diffusen Doppelschicht zurückzuführen ist, und dass die grösste Veränderung der Dissoziation der Puffersäure bei dem p_H-Wert eintritt, der gleich $-\log K_S$ ist (K_S = die Affinitätskonstante der Säure). Für Essigsäure ist $-\log K_S = 4{\cdot}73$, während die Unstetigkeit bei $p_H = 4{\cdot}80$ liegt, d. h. es liegt eine annähernde Übereinstimmung vor.

Gleichung (16b) kann ja auch wie folgt geschrieben werden:

$$\zeta_0 = -11{\cdot}19 \cdot \log a_H$$

und kann daher als ein Spezialfall der Gleichung angesehen werden, die GLIXELLI und WIERTELAK[1]) verwandten, um den Einfluss von Neutralsalzen auf das elektrokinetische Potential wiederzugeben.

Schliesslich dürfte ein kurzer Vergleich zwischen den Ergebnissen vorliegender Arbeit und denen der in der Einleitung erwähnten Arbeiten verwandter Themata von einigem Wert sein. Von SCHÖNFELDT wurde, wie erwähnt, an keramischen Diaphragmen gefunden, dass ζ mit der Stromstärke zunahm. Für diese Abhängigkeit gab er die Gleichung $\zeta = \zeta_0 \cdot (1 + \alpha i)$ an, die doch mit Hilfe der von ihm veröffentlichten Werte nicht nachgeprüft werden kann, weil die Stromstärke bei jeder Messreihe nur mit zwei Werten angegeben ist. Seine Gleichung besagt, dass ζ linear mit i zunehmen sollte. Bei den vorliegenden Messungen an Palmitinsäurediaphragmen war dagegen, wie aus den Gleichungen (1), (4) und (6) unmittelbar hervorgeht,

$$\zeta = \zeta_0 \cdot \left(1 - \frac{i_0}{i}\right), \tag{24}$$

d. h., ζ nimmt mit i in einer Hyperbel zu (Fig. 2).

Die Kurven in der vorläufigen Mitteilung von ETTISCH und ZWANZIG scheinen auch Hyperbeln zu sein, die Gleichung (24) genügen (wenn i durch den Druck P ersetzt wird). ETTISCH und ZWANZIG erklären die Druckabhängigkeit des Strömungspotentials durch einen tangentialen Schichtenabriss, welcher der festen Phase um so näher liegt, je höhere mechanische Energie aufgewendet wird. REICHARDT[2])

---

[1]) S. GLIXELLI u. J. WIERTELAK, Koll. Z. **45**, 197 bis 203. 1928. [2]) H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 337 bis 357. 1931.

der deren Ergebnisse auch erörtert, nimmt dagegen an, dass die Grenzflächenzähigkeit von der Schubspannung abhängt. Die in vorliegender Arbeit entworfene Theorie der Elektrosmose kann als ein Spezialfall dieser Annahme angesehen werden.

Tabelle 6.

Druckabhängigkeit des Strömungspotentials an Cellulosediaphragmen nach Messungen von MARTIN und GORTNER (l. c.).

Methylalkohol (Cellulose negativ geladen)			
P cm Hg	E mV	$\frac{E}{P}$	$\frac{E+E_0}{P}$
1·96	21·0	10·7	43·4
2·72	56·9	20·9	44·5
3·60	97·4	27·0	44·8
4·41	132·6	30·1	44·6
5·53	184·3	33·3	44·9
11·02	433·1	39·3	45·1
16·38	659·7	40·3	44·2
25·69	1055·9	41·1	43·6
36·18	1519·2	42·0	43·8
			44·3 $\pm$ 0·1$_4$
$k = 44·3$. $\zeta_0 = 58·4$ mV. $E_0 = 64 \pm 2·2$.			

iso-Propylalkohol (Cellulose negativ geladen)			
P cm Hg	E mV	$\frac{E}{P}$	$\frac{E+E_0}{P}$
16·98	11·4	0·67	2·57
26·79	35·0	1·31	2·51
36·76	61·9	1·68	2·56
47·27	88·1	1·86	2·55
57·36	115·2	2·01	2·57
67·27	147·6	2·19	[2·67]
77·95	175·1	2·25	[2·66]
			2·55 $\pm$ 0·00$_8$
$k = 2·55$. $\zeta_0 = 18·4$ mV. $E_0 = 32·2 \pm 0·4$.			

n-Butylalkohol (Cellulose positiv geladen)			
P cm Hg	E mV	$\frac{E}{P}$	$\frac{E+E_0}{P}$
1·71	112·0	65·6	75·4
2·51	172·6	68·8	75·5
3·25	230·8	71·0	76·3
4·04	290·8	71·9	76·2
4·83	348·7	72·3	75·7
5·87	425·0	72·4	75·3
7·32	532·5	72·7	75·1
9·37	686·2	73·3	75·1
11·28	823·1	73·0	74·5
13·34	990·0	74·2	75·5
15·67	1181·2	75·4	76·5
19·18	1441·0	75·2	76·0
			75·6 $\pm$ 0·1$_1$
$k = 75·6$. $\zeta_0 = 52·0$ mV. $E_0 = 17 \pm 1·3$.			

Bei Messung des Strömungspotentials an Cellulosediaphragmen fanden MARTIN und GORTNER, wie schon in der Einleitung erwähnt, dass das elektrokinetische Potential bei einigen organischen Flüssigkeiten mit dem Druck zunahm, bei anderen dagegen nicht. Der Verfasser vorliegender Arbeit hat die von diesen gefundenen Werte durchgerechnet und dabei ähnliche Verhältnisse wie bei Elektrosmose durch Palmitinsäure gefunden. In Tabelle 6 sind die Werte für P (Druck), E(Strömungspotential) und $\frac{E}{P}$ der MARTIN-GORTNERschen Arbeit entnommen; $k = \frac{E + E_0}{P}$ ist eine durch Prüfung verschiedener E_0-Werte gefundene Konstante mit möglichst kleinem wahrscheinlichem Fehler. Die Werte von $\frac{E}{P}$ zeigen einen ausgeprägten Gang, während die k-Werte

nur mit den Versuchsfehlern schwanken[1]). (Bei iso-Propylalkohol weichen doch die beiden letzten k-Werte ab.)

Es scheint daher wahrscheinlich zu sein, dass der in vorliegender Arbeit dargelegte Zusammenhang zwischen Stromstärke und Elektrosmose und der von ETTISCH und ZWANZIG und MARTIN und GORTNER gefundene Einfluss des Druckes auf das Strömungspotential die gleiche Ursache haben. Dagegen zeigt die erwähnte Untersuchung von MANEGOLD und SOLF, dass bei Elektrosmose durch Kollodiummembranen andere Verhältnisse vorliegen: Das elektrokinetische Potential nimmt hier mit wachsender Stromstärke ab, und die Volumengeschwindigkeit ist keine lineare Funktion der Stromstärke.

Zusammenfassung.

1. Gemäss der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIschen Gleichung soll bei gegebenem Diaphragma und gegebener Lösung die elektrosmotische Volumengeschwindigkeit v proportional der Stromstärke i sein, mit anderen Worten, das elektrokinetische Potential soll unabhängig von i sein. Messungen an Palmitinsäurediaphragmen mit Acetatpuffern zeigen aber, dass v nicht proportional, sondern linear mit i zunimmt: $v = ki - v_0 = k \cdot (i - i_0)$ (wo k, i_0 und $v_0 = ki_0$ Konstante sind).

2. Dies Ergebnis kann durch Annahme einer Fliessfestigkeit in der Doppelschicht erklärt werden. Von BINGHAMS Ansatz für die Schubspannung ausgehend, erhält man durch eine elementare Ableitung eine modifizierte HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKIsche Gleichung, gemäss welcher das elektrokinetische Potential ζ_0 proportional $k = \frac{v + v_0}{i}$ ist. Das scheinbare, aus der alten Gleichung berechnete elektrokinetische Potential ζ ist daher: $\zeta = \zeta_0 \cdot \left(1 - \frac{i_0}{i}\right)$, d. h. ζ nimmt mit i in einer Hyperbel zu.

3. Die Ableitung ergibt auch, dass v_0 proportional dem Gesamtquerschnitt q der Diaphragmaporen ist. Messungen bei $p_H = 4{\cdot}8$ an Palmitinsäurediaphragmen verschiedener Porengrössen ergaben aber für v_0 so unregelmässige Werte, dass dies Verhältnis nicht bestätigt werden kann. Auch scheint ζ_0 von q abhängig zu sein.

[1]) In ein paar Fällen war doch die Druckabhängigkeit nicht so übersichtlich: bei iso-Butylalkohol ging ζ durch ein Maximum, und bei Äthylenglykol (nach längerer Einwirkung der Flüssigkeit auf die Cellulose) nahm ζ mit zunehmendem Druck ab. Der letzte Fall kann zwar durch Einsetzung eines negativen E_0-Wertes wiedergegeben werden.

4. Sowohl ζ_0 als auch v_0 sind Funktionen von p_H. Da die Arbeit vorläufig auf Acetatpuffer beschränkt wurde, kommen hier nur p_H-Werte zwischen 3·7 und 5·7 in Betracht. ζ_0^2 gegen p_H^2 aufgetragen ergibt zwei Gerade, deren Schnittpunkt $p_H^2 = 23·0$ ist. Die entsprechenden Gleichungen für ζ_0 in Millivolt sind bei diesem Diaphragma ($q = 9·21 \cdot 10^{-3}$ cm²) und 25°: $\zeta_0 = 13·78 \cdot \sqrt{p_H^2 - 7·84}$ und $\zeta_0 = 11·19 \cdot p_H$, je nachdem p_H kleiner oder grösser als 4·8 ist.

v_0 hängt von der Dissoziation der Puffersäure ab. Für $p_H \geq 4·6$ wird v_0 durch die Gleichung $\frac{v_0}{v_m - v_0} = \frac{K_a}{a_H}$ gut wiedergegeben ($a_H = H$-Ionenaktivität; v_m und K_a = Konstante). $K_a = 1·82 \cdot 10^{-5}$ weicht mit nur 2% von der Affinitätskonstante der Essigsäure ab. — v_0 nimmt für $p_H \leq 4·4$ stärker ab als diese Gleichung fordert, und ist für $p_H \leq 4·0$ praktisch gleich Null. In diesem Fall ist also die unveränderte Helmholtz-Smoluchowskische Gleichung gültig.

5. Bei Vorversuchen wurde die Elektrosmose durch Cetylalkohol und Palmitinsäure, die ja die gleiche Kohlenstoffkette enthalten, verglichen. Mit Acetatpuffer, $p_H = 5·4$, bei 25° war für Cetylalkohol $\zeta_0 = 23·5$ Millivolt, für Palmitinsäure $\zeta_0 = 59·0$ Millivolt.

6. Das von Martin und Gortner an Cellulosediaphragmen gemessene Strömungspotential E nimmt mit dem Druck P in einigen Fällen nicht proportional, sondern linear zu: $E = kP - E_0$ (k und E_0 = Konstante), d. h. es liegen ähnliche Verhältnisse wie bei Elektrosmose durch Palmitinsäure vor (vgl. Ettisch und Zwanzig).

Abschliessend gestatte ich mir noch ganz besonders meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. The Svedberg, für mir stets erwiesenes Wohlwollen und ständige Ermunterung sowie meinem Chef, Herrn Prof. Dr. Sven Odén, für freundliche Unterstützung und Förderung meiner Arbeit herzlich zu danken. Weiterhin bin ich Herrn Ingenieur W. Herrgesell für die sprachliche Korrektur des Manuskriptes Dank schuldig.

Stockholm, Experimentalfältet.
August 1931.

Über eine neue Methode zur Verfolgung der katalytischen Wirkungen des Systems Palladium—Wasserstoff mit Hilfe von Widerstandsmessungen.

Von

C. A. Knorr.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 31.)

Es wird untersucht, durch welche Umstände die Geschwindigkeit der Abgabe von Wasserstoff aus Palladium in Gegenwart von Wasserstoffacceptoren beeinflusst wird.

Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

I. Untersuchungsmethode.

Für das Verständnis gewisser heterogener Katalysen, elektrischer Polarisationseffekte, elektrischer Durchschläge in Flüssigkeiten und anderer Vorgänge ist es wertvoll, mit möglichst einfachen Mitteln die jeweilige Beschaffenheit einer Metalloberfläche, die nach den neueren Vorstellungen je nach den äusseren Bedingungen sehr verschieden geartet sein kann, durch geeignete in speziellen Fällen angestellte Experimente kennen zu lernen.

Von der Beschaffenheit der Metalloberfläche stark abhängig erweist sich die Geschwindigkeit der Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff durch gewisse Metalle und speziell durch Palladium, dessen Fähigkeit, beträchtliche Mengen Wasserstoff aufzunehmen bzw. abzugeben, seit den Arbeiten von GRAHAM[1]) bekannt ist.

Nimmt die Menge des von einem bestimmten Stück Palladium aufgenommenen Wasserstoffs zu, so tritt eine der Gehaltszunahme entsprechende Menge Wasserstoff durch die Oberfläche des Metalls hindurch und diffundiert dann weiter in das Innere. Die Geschwindigkeit

---

[1]) TH. GRAHAM, I. Arbeit: Phil. Trans. **156**, 415. 1866. Phil. Mag. **32**, 503. 1866. Pr. Roy. Soc. **15**, 223. 1866. Pogg. Ann. **129**, 576. 1866. Lieb. Ann., Suppl.-Bd. **5**, 1. 1867. II. Arbeit: Phil. Mag. **36**, 63. 1868. Pr. Roy. Soc. **16**, 422. 1868. Pogg. Ann. **134**, 321. 1868. Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **6**, 284. 1868. III. Arbeit: Phil. Mag. **37**, 122. 1869. Pr. Roy. Soc. **17**, 212. 1869. Pogg. Ann. **136**, 317. 1869. Lieb. Ann. **150**, 353. 1869. IV. Arbeit: Phil. Mag. **38**, 459. 1869. Pr. Roy. Soc. **17**, 500. 1869. Pogg. Ann. **138**, 49. 1869. Lieb. Ann. **152**, 168. 1869. Weitere Arbeiten über Palladium und Wasserstoff findet man zitiert bei E. BOSE, Z. physikal. Ch. **34**, 710. 1900 und bei L. W. MCKEEHAN, Physic. Rev. (2) **21**, 334. 1921.

des Gesamtprozesses der Wasserstoffaufnahme wird durch denjenigen der genannten Einzelvorgänge (Eintritt durch die Metalloberfläche und Diffusion im Metallinnern) bestimmt, der am langsamsten abläuft. Für die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe gilt sinngemäss das Gleiche: Von den Einzelvorgängen ist der langsamste für die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs massgebend.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche haben ergeben, dass sich die Vorgänge im Metallinnern im allgemeinen wesentlich rascher abspielen, als diejenigen, welche durch die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls beeinflusst werden, so dass die zuletzt genannten Prozesse meistens geschwindigkeitsbestimmend sind. Durch Messung der Geschwindigkeit des Gesamtprozesses der Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff durch Palladium kann man daher unmittelbar Aufschluss über den jeweiligen Zustand der Palladiumoberfläche erhalten.

Wohl am bequemsten benutzt man für diese Messungen die von Graham erstmalig[1]) beobachtete Erscheinung, dass sich der elektrische Widerstand des Palladiums bei der Absorption von Wasserstoff sehr stark erhöht.

Nach Fischer[2]) beträgt die Widerstandserhöhung des Palladiums bei Sättigung mit Wasserstoff etwa 70%.

Unter Verwendung der von Fischer veröffentlichten Tabellen, kann man aus den Dimensionen und den Widerstandswerten eines Palladiumdrahtes in beladenem und unbeladenem Zustand, dessen Gehalt an Wasserstoff berechnen, und die beobachteten Widerstandsänderungen als Mass für die in der Zeiteinheit von einem Palladiumdraht aufgenommenen oder abgegebenen Wasserstoffmengen benutzen.

Auf diese Weise lassen sich die Vorgänge der Beladung des Drahtes durch molekularen Wasserstoff oder durch andere Stoffe und der Entladung desselben durch einen beliebigen Wasserstoffacceptor bequem gesondert verfolgen und die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen fortlaufend quantitativ bestimmen. So ist es z. B. bei einer katalytischen Hydrierung möglich, einerseits die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme durch das den Katalysator darstellende Palladium und vollkommen getrennt hiervon die Geschwindigkeit der Wiederabgabe des Wasserstoffs durch dieses Metall an die zu hydrierende Substanz zu studieren und so Kenntnis von diesen beiden bei jeder Hydrierung anzunehmenden Teilvorgängen zu erhalten.

---

[1]) Th. Graham, Pogg. Ann. **136**, 325. 1869. [2]) F. Fischer, Ann. Physik **20**, 503. 1906.

II. Versuchsanordnung.

Die für die meisten Versuche benutzten, von Heraeus als rein bezogenen Palladiumdrähte zeigten innerhalb der Messfehler die dem reinen Palladium zukommende Leitfähigkeit[1]). Der Durchmesser der Drähte war 0·1 mm, die Länge etwa 20 cm bzw. 40 cm. Sie kamen in Form von Spiralen gebogen und an den Enden mit Silber an dicke Kupferdrähte angelötet zur Verwendung, und wurden nach WHEATSTONE gegen einen Ruhstratvergleichswiderstand geschaltet. Statt einer Schleifdrahtbrücke wurde ein Präzisionskompensationsapparat mit Kurbelschaltung von Hartmann & Braun in der zur Messung von Widerständen vorgesehenen Schaltung verwendet. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer von Siemens & Halske mit einer Empfindlichkeit von 10^{-6} Amp. pro Skalenteil und einem Widerstand von etwa 100 Ohm. Die Stärke des Messstromes hatte die Grössenordnung von einigen Milliampere und wurde stets so reguliert, dass sich der Draht nicht merklich erwärmte.

Die Drähte konnten bequem elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und zwecks Befreiung von Verunreinigungen elektrisch geglüht werden. Der Strom bei der Elektrolyse betrug meist etwa 10 Milliamp., der Glühstrom etwa 1 Amp. Die für die verschiedenen Zwecke nötigen Stromkreise wurden jeweils durch einfaches Umschalten von Wippen geschlossen.

Die beiden mit dem Palladiumdraht verlöteten Kupferdrähte waren durch einen Gummistopfen hindurchgesteckt, mit dessen Hilfe die betreffende Drahtspirale in Glasrohre dicht eingesetzt werden konnte. Der Stopfen hatte noch eine dritte Bohrung zur Einführung eines bei der Elektrolyse als Anode dienenden Platindrahtes. Als Elektrolyt wurde bei der Beladung der Drähte $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure verwendet. Die maximale Widerstandsänderung beträgt, wie bekannt, etwa 70% des Anfangswiderstands. $1^0/_{00}$ dieses Wertes konnte noch gut gemessen werden.

Für die Messungen genügte vorerst die Anwendung eines auf Zimmertemperatur befindlichen Wasserbades. Die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Widerstandsänderungen betrugen etwa $1^0/_{00}$ für 0·2° C[2]) und konnten bisher vernachlässigt werden.

Aus praktischen Gründen muss man dafür sorgen, dass sich die Beladung oder Entladung der Drähte in günstig bemessenen Zeitintervallen vollzieht. Falls der Zustand des Drahtes, die Temperatur und der Druck des beladenden Wasserstoffgases oder etwa die Konzentration der zur Entladung dienenden Lösung gegeben sind, kann man die zur Entladung oder Beladung erforderliche Zeit noch in weiten Grenzen durch geeignete Wahl der Drahtdimensionen beliebig festlegen.

Die Geschwindigkeit der Beladung bzw. Entladung kann man zweckmässig durch den Ausdruck $G = \frac{1}{W_0} \cdot \frac{dW}{dt}$ charakterisieren, wobei W_0 den Widerstand des unbeladenen und W den des beladenen Drahtes bedeutet. Die Abhängigkeit dieser Grösse G von den Dimensionen des verwendeten Drahtes ergibt sich wie folgt: Nach den Versuchsresultaten von FISCHER[3]) besteht zwischen dem Quotienten $\frac{W}{W_0}$ und dem

---

[1]) Vgl. z. B.: W. JÄGER und H. DIESSELHORST, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. 3, 269. 1900, zitiert nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 4. Aufl., S. 1090. [2]) W. JÄGER und H. DIESSELHORST, loc. cit. [3]) F. FISCHER, loc. cit.

Volumen des von dem Draht aufgenommenen Wasserstoffs Linearität, und zwar in folgender Form: $\frac{W}{W_0} = a + b \cdot H$. Unter H versteht FISCHER das vom Draht absorbierte Wasserstoffvolumen, ausgedrückt in Vielfachen des Drahtvolumens. a und b sind Konstanten ($a = 1{\cdot}0292$, $b = 0{\cdot}000668$). Die Gleichung gilt für Werte von H zwischen 30 und 950. Das absorbierte Wasserstoffvolumen in Kubikzentimetern H' (bei 0° und 760 mm) ist dann: $H' = H \cdot V$, wenn V das Volumen des Drahtes in Kubikzentimetern bedeutet. Es ergibt sich daraus durch Differentiation der FISCHERschen Gleichung nach der Zeit:

$$G = \frac{1}{W_0} \cdot \frac{dW}{dt} = b \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{b}{V} \cdot \frac{dH'}{dt}.$$

Die zeitliche Änderung des Wasserstoffgehalts $\frac{dH'}{dt}$ ist nun offenbar der Grösse der Drahtoberfläche proportional. Bezeichnet d den Drahtdurchmesser, l die Drahtlänge und k eine Konstante, so ist

$$\frac{dH'}{dt} = k \cdot d \cdot l \cdot \pi \quad \text{und} \quad V = \frac{d^2 \cdot l \cdot \pi}{4}.$$

Setzt man beide Ausdrücke in vorstehende Gleichung ein, so wird:

$$G = 4b \cdot k \cdot \frac{1}{d} = k' \cdot \frac{1}{d}.$$

Die auf den Widerstand des unbeladenen Drahtes bezogene, in der Zeiteinheit erfolgende Widerstandsänderung ist demnach umgekehrt proportional dem Durchmesser des Drahtes. Man kann also die für die völlige Beladung oder Entladung von Palladiumdrähten erforderliche Zeit bei sonst gegebenen Bedingungen durch Änderung des Drahtdurchmessers beliebig variieren und durch Anwendung sehr dünner Drähte weitgehend abkürzen. Auch kann man den Ein- oder Austritt um so kleinerer Wasserstoffmengen messen, je dünnere Drähte man verwendet.

Die Grenze der Genauigkeit der elektrischen Messungen wird durch die beschriebene Anordnung noch nicht erreicht. So haben HARDING und SMITH[1]) den relativen Widerstand eines Palladiumdrahtes von 0·05 mm Durchmesser mit einer Genauigkeit von 1:50000 gemessen und damit die in dieser Arbeit angegebene Grenze von 1‰ um das 50fache übertroffen.

III. Versuche.

1. Entladungen in sauren Bichromatlösungen.

Die elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrähte wurden in Kaliumbichromatlösungen, die mit Schwefelsäure angesäuert waren, eingetaucht[2]). Die Konzentration der Lösungen war

---

[1]) E. A. HARDING u. D. P. SMITH, J. Am. chem. Soc. **40**, 1508. 1918. [2]) Falls eine Erwärmung der Drähte durch zu grosse Messströme vermieden wurde, konnte eine, allein durch das Eintauchen des Drahtes in die Elektrolytlösung verursachte Widerstandsänderung niemals beobachtet werden. Es ist demnach experimentell erwiesen, dass der Anteil des Messstromes, welcher durch den Elektrolyten geht, bei der vorliegenden Versuchsanordnung vernachlässigt werden darf.

anfangs immer $^1/_{10}$ norm., bezogen auf Bichromat und ebenfalls $^1/_{10}$ norm. bezogen auf Schwefelsäure. Die Resultate der Messungen sind in Fig. 1 veranschaulicht. Auf der Ordinate ist als Mass für die jeweils im Draht vorhandene Wasserstoffmenge der Widerstand des Drahtes in Ohm, auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Betrachtet man zunächst Kurve I[1]), welche sich auf die Entladung eines neuen, durch Ausglühen gereinigten, erstmalig elektrolytisch beladenen Drahtes bezieht, so sieht man, dass die Geschwindigkeit der Entladung zunächst in den ersten Minuten etwas zunimmt, dann aber fast vollständig konstant wird und erst gegen Schluss der Reaktion allmählich wieder abklingt.

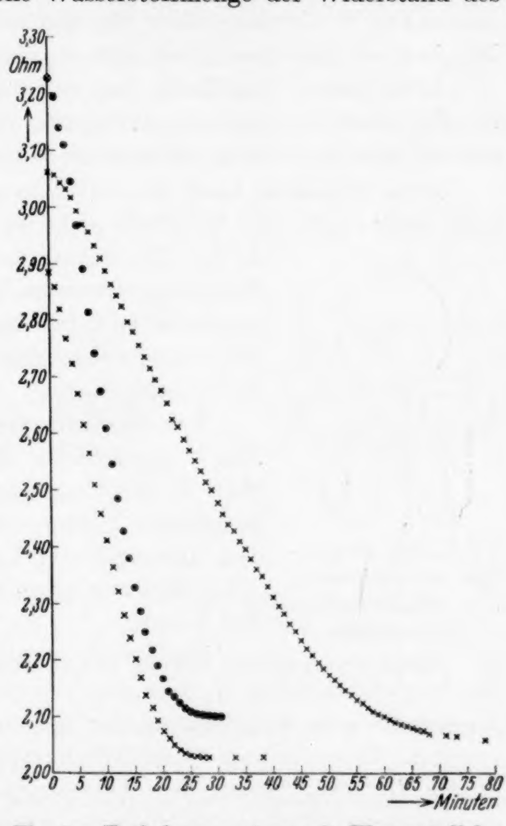


Fig. 1. Entladungen eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes in saurer $^1/_{10}$ norm. Kaliumbichromatlösung.

Der entladene Draht wurde aus der Bichromatlösung herausgenommen, mit destilliertem Wasser gespült, erneut in verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch beladen und wieder mit der gleichen Bichromatlösung in Berührung gebracht. Die Entladung erfolgte nunmehr, wie Kurve II zeigt, erheblich rascher. Der Draht wurde dann noch ein drittes Mal nach vorhergehender Beladung durch dieselbe Lösung entladen (Kurve III).

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In Fig. 1 sind die Kurven durch ein Versehen nicht numeriert worden. Sie sollten, um dem Text zu entsprechen, im unteren Teil der Figur von rechts nach links mit I, III, II bezeichnet sein.

Die Kurven II und III haben den gleichen Typus wie Kurve I. Nach kurzer Induktionsperiode erfolgt die Entladung der Drähte mit angenähert konstanter Geschwindigkeit. Die Konzentration des Wasserstoffs im Drahtinnern ändert sich dabei natürlich ständig, die der sauren Bichromatlösung bleibt dagegen konstant, da von der gesamten Menge des Oxydationsmittels nur ein kleiner Bruchteil reagiert.

Unter diesen Umständen liegt es nahe anzunehmen, dass die Geschwindigkeit des Entladungsvorgangs durch die Konzentration der sauren Bichromatlösung massgebend beeinflusst wird.

Diese Annahme lässt sich leicht experimentell bestätigen, falls man dafür sorgt, dass der Draht nicht während des Versuchs mit der Luft in Berührung kommt, wobei die Oberfläche des Drahtes entsprechend den in Abschn. III, 3 geschilderten Erfahrungen häufig Verunreinigungen aufnimmt, welche den Ablauf des Entladungsvorgangs beeinflussen.

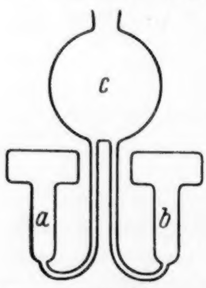


Fig. 2. Entladungsgefäss zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit.

Für die Versuche wurde ein besonderes, in Fig. 2 abgebildetes Gefäss benutzt, mit dessen Hilfe in der Umgebung des ununterbrochen eingetauchten Drahtes durch Vermischen verschieden konzentrierter Lösungen bequem eine beliebige Konzentrationsänderung herbeigeführt werden konnte.

Das Rohr *a* wurde mit $^1/_{20}$ norm., das Rohr *b* mit der gleichen Menge $^1/_5$ norm. Kaliumbichromatlösung gefüllt. Beide Lösungen waren, wie stets, mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt. Es wurde nun ein mit Wasserstoff beladener Palladiumdraht in die $^1/_{20}$ norm. Lösung in Rohr *a* eingetaucht. Als sich der Draht dann etwa zur Hälfte entladen hatte, wurden die Flüssigkeiten in den beiden Rohren durch rasches, mehrfach wiederholtes Hochsaugen in das Gefäss *c* und nachfolgendes Herunterfliessenlassen gut vermischt. Die Erweiterungen in den Gefässen *a* und *b*, welche ebenfalls zur Hälfte mit Lösung gefüllt waren, bewirkten dabei, dass sich während des Hochsaugens die Höhe des Flüssigkeitsspiegels nicht sehr stark veränderte und der grösste Teil des Drahtes stets mit Lösung in Berührung blieb.

Die Versuche wurden mehrfach wiederholt. Es zeigte sich, dass, wie durch Fig. 3 veranschaulicht wird, die Geschwindigkeit der Entladung in der durch Vermischen erzeugten sauren $^1/_{10}$ norm. Kalium-

bichromatlösung mit einer innerhalb der Fehlergrenze liegenden Abweichung von weniger als 10% doppelt so gross war, wie in der sauren $^1/_{20}$ norm. Kaliumbichromatlösung, also tatsächlich Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der Entladung und der Konzentration der Lösung an Kaliumbichromat und Schwefelsäure besteht.

Man findet also, dass bei den vorliegenden Versuchen die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe aus dem Draht der Konzentration der als Wasserstoffacceptor wirkenden Lösung proportional ist und durch Änderung der Wasserstoffkonzentration im Draht in weiten Grenzen nicht beeinflusst wird.

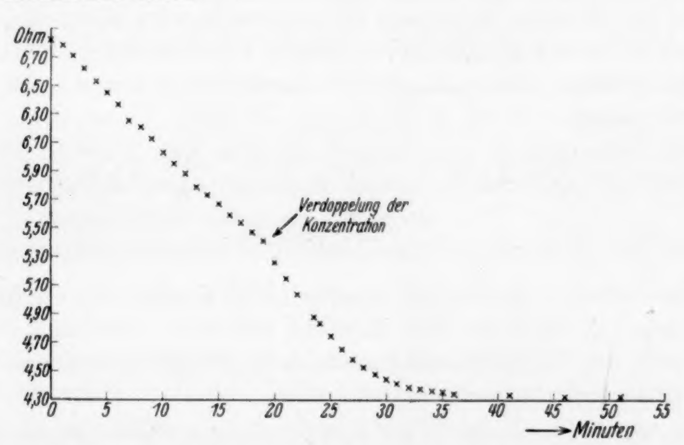


Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Entladungsgeschwindigkeit.

2. Diskussion der mit sauren Bichromatlösungen erzielten Resultate.

Die vorstehend aufgeführten Resultate erklären sich im wesentlichen dadurch, dass die Konzentration der Wasserstoffatome oder der Wasserstoffionen in Palladium bei Sättigung mit rund 80 Mol/Liter[1]) $\left[\frac{2000}{22{\cdot}4 \cdot \left(1 + \frac{20}{273}\right)}\right]$ etwa 5000 mal grösser ist, als die Konzentration der wässerigen Lösung, welche $\frac{1}{60}$ Mol/Liter Kaliumbichromat und entsprechend noch weniger für die Entladung wirksame Moleküle, wie etwa undissoziierte Bichromsäure und anderes enthält.

---

[1]) Die Wasserstoffkonzentration im Draht wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass sämtliche Wasserstoffmoleküle in Atome bzw. Ionen gespalten sind.

Offenbar liegen die Verhältnisse hier in mancher Beziehung ähnlich, wie etwa bei der Knallgasreaktion an Platin, welche von BODENSTEIN näher untersucht wurde[1]), oder bei der von SCHWAB und KNOELL[2]) studierten Grenzflächenreaktion zwischen Thiosulfat in Wasser und Jod in Tetrachlorkohlenstoff. Die Geschwindigkeit der Umsetzung erweist sich auch bei diesen Reaktionen als praktisch unabhängig von der Konzentration des einen in starkem Überschuss vorhandenen Reaktionsteilnehmers.

Durch eckige Klammern seien die Konzentrationen des Oxydationsmittels $[O]$ in der Lösung bzw. des Wasserstoffs $[H]$ im Drahtinnern, durch runde Klammern die entsprechenden Konzentrationen (O) und (H) an der als Kontakt wirkenden Drahtoberfläche bezeichnet. Man kann dann ganz analog wie bei SCHWAB und KNOELL folgenden Ansatz machen:

$$+\frac{d(O)}{dt} = k_1[O], \quad (1) \qquad -\frac{d(O)}{dt} = k_2(O), \quad (2)$$

$$-\frac{d(O)}{dt} = k_3(O)\cdot(H)\cdot \quad (3)$$

Die Diffusion des Oxydationsmittels zum Kontakt hin erfolgt nach Gleichung (1), diejenige vom Kontakt fort nach Gleichung (2), der Verbrauch des Oxydationsmittels durch die Reaktion schliesslich geht nach Gleichung (3) vor sich.

Da an den Kontakt in der Zeiteinheit eine ebenso grosse Menge des Oxydationsmittels herandiffundiert, wie durch die chemische Reaktion und die Rückdiffusion dort verschwindet, ergibt sich:

$$k_1\cdot[O] = k_2(O) + k_3\cdot(O)\cdot(H) \quad (4)$$

oder

$$(O) = \frac{k_1[O]}{k_2 + k_3(H)} \quad (5)$$

oder

$$\frac{k_3(H)}{k_2} = \frac{\frac{k_1}{k_2}[O] - (O)}{(O)}. \quad (6)$$

Setzt man den Wert für (O) aus Gleichung (5) in Gleichung (3) ein, so erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit wieder analog wie SCHWAB und KNOELL:

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **46**, 725. 1903. Lieb. Ann. **440**, 177. 1924.
[2]) G. M. SCHWAB und H. KNOELL, Z. physikal. Ch. **147**, 38. 1930.

$$-\frac{d(O)}{dt}=\frac{k_3\frac{k_1}{k_2}[O]\cdot(H)}{1+\frac{k_3}{k_2}\cdot(H)}. \qquad (7)$$

Wird der Ausdruck $\frac{k_3}{k_2}\cdot(H)$ im Nenner gross gegen Eins, so geht Gleichung (7) über in

$$-\frac{d(O)}{dt}=k_1[O], \qquad (8)$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann von Änderungen der Wasserstoffkonzentration unabhängig, wie es das experimentelle Ergebnis erfordert. Offenbar wird nach Gleichung (6) $\frac{k_3}{k_2}\cdot(H)$ dann gross gegen Eins, wenn die Konzentration des Oxydationsmittels an der Drahtoberfläche (O) gegenüber derjenigen in der Flüssigkeit $[O]$ sehr klein wird, wenn sich also am Reaktionsort wegen eines grossen Wasserstoffüberschusses praktisch sämtliche auftreffenden Moleküle des Oxydationsmittels umsetzen können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Gleichung (3) und (4):

$$-\frac{d(O)}{dt}=k_1[O]-k_2(O). \qquad (9)$$

Ausserdem lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach Nernst[1]) und Brunner[2]) mit dem Diffusionskoeffizienten des Oxydationsmittels D, der Grösse der aktiven Oberfläche F, dem Volumen V und der Diffusionsstrecke δ in Beziehung setzen:

$$-\frac{d(O)}{dt}=\frac{D\cdot F}{V\cdot\delta}\{[O]-(O)\}. \qquad (10)$$

Berücksichtigt man, dass im vorliegenden Falle am Reaktionsort (O) verschwindend klein ist, so ergibt sich bekanntlich durch Kombination der Gleichungen (9) und (10):

$$k_1=\frac{D\cdot F}{V\cdot\delta}. \qquad (11)$$

Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit während des Hauptteils der Reaktionszeit als konstant erweist, kann man in Gleichung (10) für $-\frac{d(O)}{dt}$ den Differenzenquotienten einsetzen und erhält, falls mit $\Delta(O)\cdot V$ die bei der Reaktion insgesamt verbrauchte Menge des Oxydations-

[1]) W. Nernst, Z. physikal. Ch. **47**, 52. 1904. [2]) E. Brunner, Z. physikal. Ch. **47**, 56. 1904.

mittels und mit Δt die aus dem linearen Teil der Kurven abgeleitete gesamte Reaktionszeit bezeichnet wird:

$$-V \cdot \frac{\Delta(O)}{\Delta t} = \frac{D \cdot F}{\delta}[O] \quad \text{oder} \quad F = \frac{\Delta(O) \cdot V \cdot \delta}{\Delta t [O] \cdot D}, \qquad (12)$$

woraus sich die Grösse des aktiven Anteils der Gesamtoberfläche angenähert berechnen lässt.

Der Draht mit $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ cm³ Inhalt kann bei 20° maximal etwa das 1000fache seines Volumens, also etwa $1{\cdot}6$ cm³ oder $\frac{1{\cdot}6}{24\,000} = \frac{1}{15\,000}$ Mol Wasserstoff abgeben und verbraucht dann $\Delta(O)V$ oder etwa $\frac{1}{45\,000}$ Mol Kaliumbichromat. $[O]$ ist $\frac{1}{60}$ Mol/Liter oder $\frac{1}{60\,000}$ Mol/cm³. Δt ergibt sich aus dem linearen Teil der Kurve III (Fig. 1) etwa zu 20 Minuten oder $^1/_{72}$ Tag. Für D sei in erster Näherung 1 cm²/Tag gesetzt, was etwa dem Wert für Schwefelsäure entspricht. δ kann, da Rührung auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen grossen Einfluss hatte, mit BRUNNER[1]) angenähert gleich $2 \cdot 10^{-3}$ cm gesetzt werden. Man erhält dann:

$$F = 0{\cdot}2 \text{ cm}^2 . \qquad (13)$$

Aus den Dimensionen des Drahtes berechnet sich für die gesamte Oberfläche F' etwa $0{\cdot}6$ cm². Man sieht also, dass in dem durch Fig. 1, Kurve III, veranschaulichten Versuch die Reaktion nicht sehr wesentlich langsamer vonstatten geht, als es bei vollständig aktiver Drahtoberfläche der Fall sein würde. Es ist allerdings zu bedenken, dass die Oberfläche des Drahtes F' nicht als vollständig glatt angenommen werden darf und demnach in dem der Rechnung zugrunde gelegten Falle weniger als $^1/_3$ der Drahtoberfläche aktiv gewesen sein dürfte.

Durch den Umstand, dass man auf diese Weise zu einem plausiblen Wert für die Grösse der aktiven Oberfläche des Drahtes gelangt, wird die aus den Ergebnissen der Experimente gefolgerte Auffassung bestätigt, dass für den Entladungsvorgang die Diffusionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels massgebend ist.

Andererseits ergibt sich in ganz analoger Weise, dass der Wasserstoff in Palladium meist sehr viel rascher diffundiert, als es dem Ablauf der Reaktion entspricht. Ausserdem muss noch in Betracht gezogen werden, dass die Berechnung nach NERNST und BRUNNER für kleine Diffusionsstrecken wahrscheinlich noch zu niedrige Werte für

[1]) H. BRUNNER, loc. cit.

die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Palladium liefert, da, wie inzwischen mit B. ROSENFELD angestellte Versuche zeigen, Diffusionspotentiale in dem Metallinnern eine grosse Rolle spielen.

Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuche lassen sich offenbar mit den geltenden Vorstellungen über Diffusion gut in Einklang bringen und zeigen, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe aus dem verwendeten Palladiumdraht während des Hauptteils der Entladungszeit unabhängig von der Wasserstoffkonzentration im Draht, aber abhängig von der Konzentration der die Entladung bewirkenden verdünnten Lösung, und zwar dieser Konzentration proportional ist.

3. Vergiftungserscheinungen.

Die Entladungsgeschwindigkeit wird aber, wie sich weiter gezeigt hat, nicht allein durch die Konzentration des angewendeten Oxydationsmittels bestimmt. Dass für die Geschwindigkeit der Entladung auch noch andere Faktoren massgebend sein können, folgt z. B. aus der verschiedenen Neigung der Kurven in Fig. 1, die sämtlich Entladungsvorgänge in der gleichen sauren $^{1}/_{10}$ norm. Kaliumbichromatlösung veranschaulichen (vgl. auch S. 148).

Die Erscheinung, dass Palladium den Wasserstoff je nach den Umständen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit aufnimmt oder abgibt, ist sehr auffällig und wurde schon oft eingehend beschrieben. Schon GRAHAM[1]) fand, dass „die Absorption des Wasserstoffs bei niedriger Temperatur nicht stattfindet, wenn der Zustand des Metalls ihr nicht günstig ist“.

Ähnliche Beobachtungen machten später viele andere Autoren. MOND, RAMSAY und SHIELDS[2]), MÜLLER[3]), HOLT, EDGAR und FIRTH[4]), HALLA[5]) u. a. führen das wechselnde Verhalten des Palladiums gegenüber Wasserstoff auf Änderungen der Struktur bzw. der Modifikation des Palladiums zurück. TAMMANN und SCHNEIDER[6]) finden, dass sich die Okklusionsgeschwindigkeit des Palladiums mit der Orientierung der in der Oberfläche angeordneten Kristallite verändert. Aus den nachfolgend beschriebenen Versuchen geht hervor, dass dafür im all-

---

[1]) TH. GRAHAM, Pogg. Ann. **129**, 597. 1866. [2]) L. MOND, W. RAMSAY und J. SHIELDS, Phil. Trans. (A) **191**, 105. 1897. Pr. Roy. Soc. **62**, 290. 1897. Z. physikal. Ch. **25**, 657. 1898. [3]) F. MÜLLER, Diss., Leipzig 1911. [4]) A. HOLT, E. C. EDGAR u. J. B. FIRTH, Z. physikal. Ch. **82**, 513. 1913. **83**, 507. 1913. [5]) F. HALLA, Z. physikal. Ch. **86**, 496. 1914. [6]) G. TAMMANN u. J. SCHNEIDER, Z. anorg. Ch. **172**, 43. 1928.

gemeinen eine andere Ursache hauptsächlich massgebend ist, nämlich die auch bei katalytischen Prozessen oft beobachtete „Vergiftung" der Palladiumoberfläche durch Fremdstoffe, deren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Okklusion bei Palladium schon von MAXTED[1]) gefunden worden ist.

COEHN und seine Mitarbeiter empfehlen[2]), einen mit Wasserstoff beladenen Palladiumdraht unter Xylol aufzubewahren, wenn man die Umsetzung zwischen dem Wasserstoff des Drahtes und dem Luftsauerstoff und damit die Abgabe von Wasserstoff aus dem Draht verhindern will. Tatsächlich hört, wie Fig. 4 zeigt, die Wasserstoffentbindung aus dem Draht sofort auf, wenn man den Draht, der an der Luft gestanden hatte, in gewöhnliches Handelsxylol eintaucht, setzt erst ganz allmählich wieder ein und verläuft dann mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit, als vor dem Eintauchen[3]).

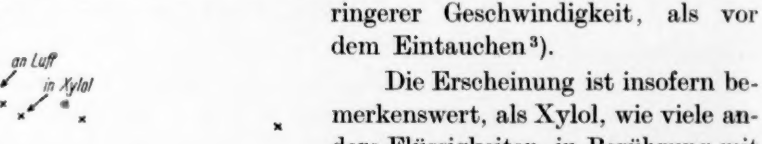


Fig. 4. Vergiftung durch Xylol.

Die Erscheinung ist insofern bemerkenswert, als Xylol, wie viele andere Flüssigkeiten, in Berührung mit Luft beträchtliche Mengen Sauerstoff löst und daher an sich ebensowenig geeignet sein kann, Sauerstoff in dem beobachteten Masse von der Oberfläche des Drahtes fernzuhalten, wie z. B. reines Wasser oder verdünnte Schwefelsäure, in deren Gegenwart der Draht fast ebenso schnell entladen wird, wie an der Luft. Man findet dann weiter, dass, wenn der Draht sofort nach dem Eintauchen wieder herausgenommen und durch Abspülen von Xylol befreit wird, die ursprüngliche hohe Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe nicht wieder erreicht wird. Ähnlich wie Xylol verhält sich auch das gewöhnliche Handelsbenzol. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe wurde durch kurzes Eintauchen des Drahtes in solches Benzol auf einen geringen Bruchteil vermindert. Dagegen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit durch von Thiophen weitgehend (aber wohl nicht vollständig) befreites Benzol von Merck wesent-

[1]) E. B. MAXTED, J. chem. Soc. London **115**, 1050. 1919. **117**, 1280, 1501. 1920. **119**, 225, 1280. 1921. **121**, 1760. 1922. **1925**, 73. [2]) A. COEHN, Naturw. **16**, 183. 1928. Z. Elektrochem. **35**, 183. 1929. A. COEHN und W. SPECHT, loc. cit. [3]) Nach Abschluss dieser Arbeit in Gemeinschaft mit Herrn Dr. B. ROSENFELD angestellte Versuche, welche demnächst veröffentlicht werden, zeigen diese Effekte wesentlich deutlicher.

lich weniger erniedrigt. Der Verlauf einer Entladung in dem „thiophenfreien“ Benzol ist in Fig. 5 wiedergegeben. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die von COEHN und SPECHT[1]) beobachtete Wirkung des Xylols oder Benzols nicht diesen Substanzen selbst, sondern den darin meist enthaltenen schwefelhaltigen Verunreinigungen zukommt und die Drähte in gleicher Weise, wie die Katalysatoren bei der Hydrierung durch Thiophen oder dessen Homologe vergiftet werden. Eine entsprechende vergiftende Wirkung, wie Thiophen, üben auch unter anderen die Verbindungen Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Jod auf den Palladiumdraht aus.

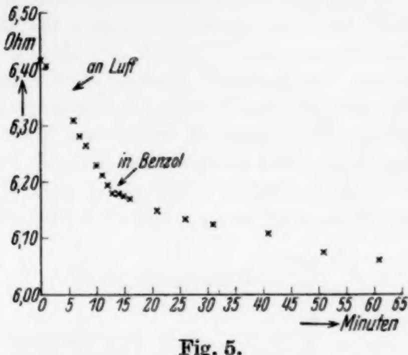


Fig. 5.
Entladung in „thiophenfreiem“ Benzol.

Die Vergiftung des sich in der Luft entladenen Drahtes durch Schwefelwasserstoff (Fig. 6) wurde durch Eintauchen des Drahtes in Schwefelwasserstoffwasser herbeigeführt. Der Zeitpunkt des Eintauchens (in der 22. Minute) ist in der Figur durch einen Pfeil kenntlich gemacht.

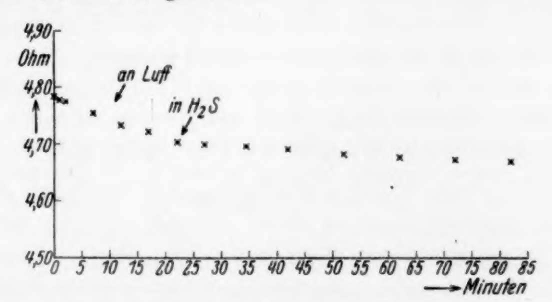


Fig. 6. Vergiftung durch Schwefelwasserstoff.

Die Vergiftung des Drahtes durch Arsenwasserstoff (Fig. 7) erfolgte in der Weise, dass in dem in der Figur ebenfalls gekennzeichneten Zeitpunkt (in der 17. Minute) in der Umgebung des Drahtes mit Zink und Säure in Gegenwart von Arsenik Arsenwasserstoff entwickelt wurde. Bei der Entfernung des Drahtes aus der Arsenwasserstoffatmosphäre (der Zeitpunkt ist in der Figur wieder durch einen Pfeil kenntlich gemacht) ergab sich zunächst eine kleine Verminderung des Wider-

[1]) A. COEHN und W. SPECHT, loc. cit.

stands, die wohl auf eine Temperaturerniedrigung in der Umgebung des Drahtes zurückzuführen ist.

Die durch Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff hervorgerufene Vergiftung lässt sich durch kurzes Eintauchen des Drahtes in eine konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung (Perhydrol pro analysi von Merck) vollständig beseitigen. Die Drähte werden durch Wasserstoffsuperoxyd in ähnlicher Weise wie durch saure Kaliumbichromatlösungen rasch entladen. In Fig. 7 ist eine solche Entladung des durch Arsenwasserstoff vergifteten Drahtes veranschaulicht. Auch der Zeitpunkt des Eintauchens ist in der Figur durch Pfeil kenntlich gemacht. Der Draht wurde nach der Entladung sofort wieder elektrolytisch beladen und gab dann (vgl. Figur) den Wasserstoff an der Luft etwa wieder mit der gleichen Geschwindigkeit ab, wie

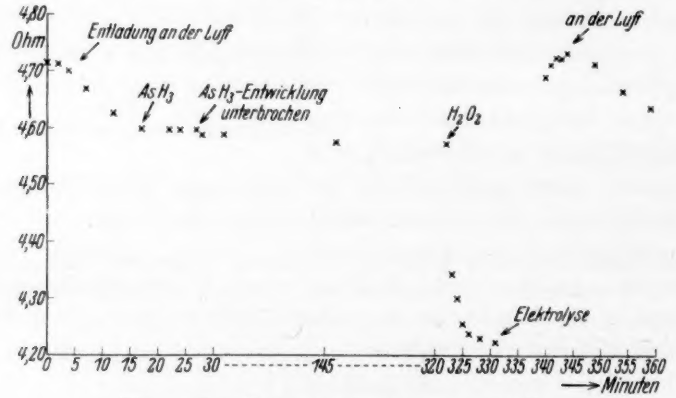


Fig. 7. Vergiftung durch Arsenwasserstoff.

vor der Vergiftung[1]). Der durch die Fig. 6 und 7 veranschaulichte allmähliche Wiederbeginn der Entladung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei der Reaktion zwischen dem Wasserstoff des Drahtes und dem Luftsauerstoff, wie bekannt, Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und dieses in geringem Ausmass eine Entgiftung des Drahtes verursacht.

Man kann die Vergiftung auch durch Jod bewirken (Fig. 8). Das Jod wurde mit dem Draht durch Verdampfen in Berührung gebracht. Dabei ergab sich vorübergehend eine kleine durch Widerstandserhöhung angezeigte Erwärmung. Die Vergiftung war vollständig und wurde durch Perhydrol nicht aufgehoben. Nachfolgende Behandlung mit einer Natriumthiosulfatlösung verursachte nur eine ganz langsame Abgabe von Wasserstoff. Um die erwartete Reaktion zwischen dem adsorbierten Jod und Thiosulfat zu beschleunigen, wurde die Lösung noch kurz erwärmt, was wieder eine geringe vorübergehende Widerstandserhöhung verursachte. Der Draht, welcher sich unter der Wirkung des Jods deutlich dunkel gefärbt hatte, erfuhr durch die Behandlung mit Thiosulfat keine sichtbare Veränderung, entlud sich aber nun-

[1]) Wasserstoffsuperoxyd wird gemäss A.P. 1678626 vom 3. August 1925 technisch zur Entgiftung von Metallkatalysatoren verwendet.

mehr in Perhydrol rasch und vollständig. Es ist dies ein Beweis für die an sich nicht ganz selbstverständliche Tatsache, dass Thiosulfat nicht nur mit freiem, sondern auch mit an der Palladiumoberfläche angelagertem Jod reagiert.

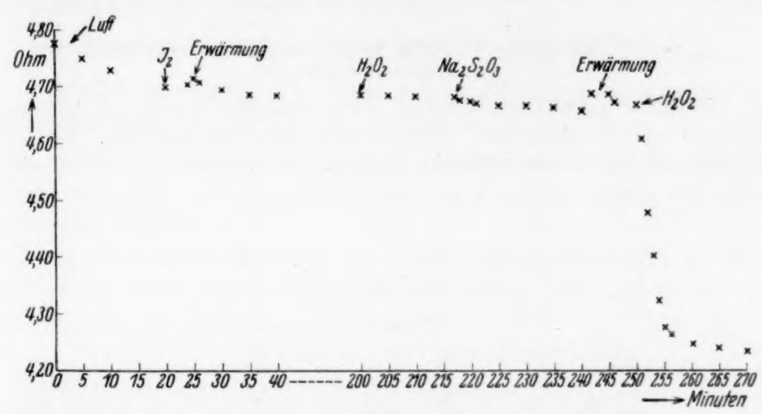


Fig. 8. Vergiftung durch Jod.

4. Diskussion der durch Vergiftungsversuche erzielten Resultate.

Man kann auf diese Weise ganz allgemein bei Palladium die Eigenschaften von Adsorptionsschichten untersuchen, indem man einen mit Wasserstoff beladenen Draht mit Substanzen in Berührung bringt, welche von Palladium adsorbiert werden und die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe aus dem Draht messbar vermindern. Bringt man einen in bestimmter Weise vergifteten Draht mit verschiedenen Reagenzien zusammen, so kann man oft sofort entscheiden, ob eine Reaktion zwischen der Adsorptionsschicht und dem Reagens eintritt, weil nur in diesem Falle eine Änderung des Vergiftungszustands und damit eine Änderung der Entladungsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Man gelangt so zu Resultaten, welche insofern von Interesse sind, als die Eigenschaften eines adsorbierten Moleküls sich wesentlich sowohl von den Eigenschaften des freien als auch des chemisch bzw. stöchiometrisch gebundenen Moleküls unterscheiden können; und gerade die Art der adsorptiven Bindung eines Moleküls kann für katalytische Reaktionen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

So ist es z. B. wahrscheinlich, dass sich an Palladium adsorbiertes Jod nicht nur von freiem Jod, sondern auch etwa von Palladojodid merklich unterscheidet und eventuell mit bestimmten Reagenzien

bisher noch unbekannte, unter Umständen aber praktisch wichtige Umsetzungen erleidet, welche in dieser Weise bequem erkannt und studiert werden können.

5. Entladung in Lösungen von Eisenammoniakalaun und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Entladung wasserstoffhaltiger Palladiumdrähte wurde auch in Lösungen von Eisenammoniakalaun und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. Eisenammoniakalaunlösungen sollten ausprobiert werden, um damit später eventuell eine Ti-

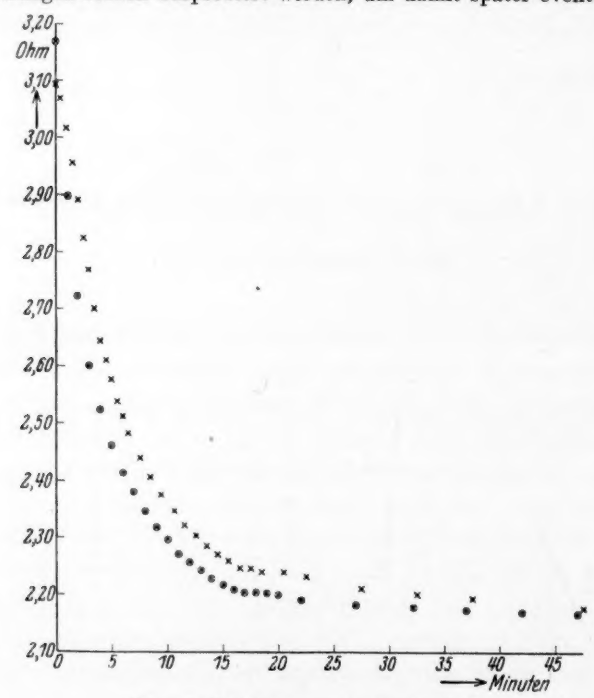


Fig. 9. Entladungen in Perhydrol.

tration der im Draht vorhandenen Wasserstoffmenge durchführen zu können. Während der Entladung beobachtet man, wie schon GINTL[1]) fand, eine lebhafte Gasentwicklung. Die Erscheinung bedarf wohl noch näherer Untersuchung, da sich die analoge Reaktion in saurer Bichromatlösung (welche übrigens ohne Säurezusatz nicht vonstatten geht) vollständig ohne Gasentwicklung vollzieht, das Gas also offenbar nicht, wie GINTL annimmt, unabhängig von der Reaktion spontan von dem Metall abgegeben wird, sondern wohl als Folge einer speziellen Umsetzung entsteht, deren Mechanismus noch der Aufklärung bedarf.

[1]) W. H. GINTL, Z. angew. Ch. 15, 424. 1902.

In Fig. 9 sind zwei Kurven gezeichnet, welche den Entladungsvorgang in Merckschem Perhydrol veranschaulichen. Wie schon erwähnt, ist es in manchen Fällen möglich, einen vergifteten Palladiumdraht durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxydlösungen vollständig zu entgiften.

IV. Über weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Entladung wasserstoffhaltiger Palladiumdrähte sehr stark von dem jeweiligen Zustand der Palladiumoberfläche abhängig ist, und dass sich im allgemeinen nur ein Bruchteil der Gesamtoberfläche aktiv verhält.

Falls man die Entladung, wie demnächst beabsichtigt ist, unter der Wirkung eines gasförmigen Wasserstoffacceptors vornimmt, wird man mit Hilfe der bekannten Formel[1]):

$$Z = 3{\cdot}53 \cdot 10^{22} \cdot \frac{F \cdot p}{\sqrt{M \cdot T}},$$

in welcher F wieder die Grösse der aktiven Drahtoberfläche in Quadratzentimeter, p den Druck in Millimeter Hg, M das Molekulargewicht des Gases und T die absolute Temperatur bedeutet, von Fall zu Fall die Stosszahl pro Sekunde Z, sowie die maximale Reaktionsgeschwindigkeit berechnen und daraus Anhaltspunkte über die Stossausbeute oder über den aktiven Bruchteil der Gesamtoberfläche oder über das Produkt aus beiden ableiten können.

Bekanntlich kann man Wasserstoff in Gegenwart von Palladium ausser mit Sauerstoff, saurer Bichromatlösung, Perhydrol und Eisenammoniakalaunlösung auch noch mit zahlreichen anderen Substanzen zur Reaktion bringen und demnach mit diesen auch einen wasserstoffhaltigen Palladiumdraht entladen[2]). Umgekehrt sollte es auch Verbindungen geben, welche wie molekularer Wasserstoff befähigt sind, einen entladenen Palladiumdraht spontan mit Wasserstoff zu beladen[3]). Bei wässerigen Lösungen, welche Kationen verschiedener Wertigkeit enthalten, und deren auf die Wasserstoffelektrode bezogenes Redoxypotential dem Werte $\varepsilon_h = 0$ nahesteht, wie z. B. bei Lösungen des dreiwertigen Titans[4]), wird man wohl je nach der Wahl der Ausgangs-

[1]) Vgl. M. KNUDSEN, Ann. Physik **28**, 75, 999. 1909. I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **35**, 105. 1913. [2]) Geeignete, allerdings auf Platin als Kontaktsubstanz bezügliche Beispiele enthalten die in diesem Zusammenhang interessierenden Arbeiten von J. EGGERT, Z. Elektrochem. **20**, 370. 1914. **21**, 349. 1915. [3]) W. NERNST und H. LESSING, Nachr. Götting. Ges. **1902**, 146. [4]) F. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 216. Leipzig 1922.

konzentrationen sowohl Aufladungs- wie auch Entladungsvorgänge beobachten und die sich ergebenden Resultate mit nebenher ausgeführten Potentialmessungen vergleichen können.

Besondere Aufmerksamkeit muss den Reaktionen zwischen organischen Verbindungen und beladenen oder unbeladenen Palladiumdrähten gewidmet werden.

Wird ein mit Wasserstoff beladener Palladiumdraht durch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff entladen, so entspricht dies dem letzten Teil eines Hydrierungsvorgangs, dessen erster Teil in der Beladung des Drahtes durch molekularen Wasserstoff besteht. Beide Teilprozesse kann man getrennt verfolgen und dabei unter den verschiedensten Bedingungen etwaige hemmende oder beschleunigende Wirkungen der an der Reaktion beteiligten Stoffe oder bestimmter künstlicher Zusätze studieren. In Gegenwart eines kompakten Palladiumdrahtes ist dabei die Fernhaltung geringer, nicht näher bekannter Beimengungen experimentell leichter durchführbar als bei Verwendung von Palladiummohr. Auch lässt sich die Bestimmung der stets angenähert gleichbleibenden Grösse der Gesamtoberfläche des Drahtes, deren Kenntnis zur Deutung der erzielten Resultate von Vorteil ist, einfacher und wohl auch genauer durchführen, als bei Benutzung von fein verteiltem Palladium.

Verbindungen, welche befähigt sind, Wasserstoff an Palladium abzugeben, welche also durch Palladium dehydrierbar[1]) sind, müssen bei vollkommenem Ausschluss von Giftstoffen einen entladenen Palladiumdraht beladen können, falls sie nicht nebenher noch eine zweite Reaktion eingehen, bei welcher der Wasserstoff im Draht sofort wieder verbraucht wird, wie dies z. B. nach Wieland[2]) bei Wasserstoffsuperoxyd und zahlreichen anderen an sich sicher dehydrierbaren Verbindungen der Fall ist.

Trotz der sehr häufig beobachteten Neigung organischer Wasserstoffverbindungen zu Disproportionierungen in höhere und niedrigere Oxydationsstufen sollte es doch nach den Angaben der Literatur[3]) einzelne Verbindungen geben, welche eine mit Hilfe der beschriebenen Methode erkennbare Dehydrierung erleiden, und es muss in geeigneten Fällen auch bei Gegenwart von Wasser möglich sein, experimentell durch Beobachtung des Drahtwiderstands zu entscheiden, ob

---

[1]) H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 484. 1912. [2]) H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2353. 1921. [3]) Z. B.: H. Wieland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2606. 1912.

eine mit dem Palladiumdraht in Berührung gebrachte Verbindung primär durch Sauerstoffaufnahme oder Wasserstoffabgabe in eine höhere Oxydationsstufe umgewandelt wird. Diesbezügliche Versuche, welche Dr. B. ROSENFELD mit mir durchführt, sind im Gange.

Bezüglich der Vergiftungserscheinungen ist systematisch festzustellen, welche Substanzen den Entladungsvorgang hemmen oder auch begünstigen und bis zu welcher Verdünnung noch die Anwesenheit solcher Stoffe in Mischung mit anderen nachweisbar ist[1]).

Speziell sollen mit Hilfe der Methode auch Versuche über die von verschiedenen Seiten[2]) beobachtete Wirkung geringer Sauerstoffbeimengungen bei der katalytischen Hydrierung durch Palladium ausgeführt werden. Auch soll eine Entscheidung der Frage versucht werden, ob die Zugabe eines Schutzkolloids zu einer kolloidalen Palladiumlösung lediglich eine weitergehende, die katalytische Reaktion beschleunigende Dispergierung, oder nebenher auch eine partielle Vergiftung des Katalysators und eine dadurch bedingte Hemmung der Reaktion bewirkt[3]).

Ferner sollen, wie schon erwähnt, geeignete Methoden zur Titration des Wasserstoffgehalts von Palladiumproben ausgearbeitet werden, welche dann vielleicht auch neben der Leitfähigkeitsmethode zur experimentellen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten verwendet werden können.

Schliesslich soll durch Verbesserung der Apparatur[4]) und Verwendung ganz dünner Palladiumschichten versucht werden, eine wesentliche Verfeinerung der Messmethode zu erreichen.

Das Ziel der vorliegenden und weiterer in Aussicht genommener Arbeiten ist die Erforschung der verschiedensten Vorgänge an der Palladiumoberfläche. Die Auswirkungen dieser Vorgänge müssen um so mehr in Erscheinung treten, je dünnere und oberflächenreichere Palladiumschichten man zu den Messungen benutzt. Falls die Adsorption von Wasserstoff an Palladium dessen Oberflächenschicht in ähnlicher Weise verändern und eine entsprechende Widerstandsänderung dieser Schicht bewirken sollte, wie sie bei der Absorption von Wasserstoff durch das Metallinnere beobachtet wird, besteht die Möglichkeit, dass man mit einer verfeinerten Messmethode und ganz

[1]) Etwa wie bei G. BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, oder bei E. B. MAXTED, loc. cit. [2]) Besonders durch R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 113. 1921. [3]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 823. Leipzig 1923. [4]) Etwa wie bei E. A. HARDING und D. P. SMITH, loc. cit.

dünnen Palladiumschichten die Anlagerung von Wasserstoffverbindungen an die Palladiumoberfläche in einfachster Weise auch dann noch direkt quantitativ verfolgen kann, wenn bei dem Adsorptionsvorgang die Wasserstoffatome nicht von den betreffenden Molekülen abgetrennt sind.

Ein Vorzug der in vorliegender Arbeit beschriebenen Methode besteht darin, dass man bei der kinetischen Untersuchung katalytischer Prozesse sehr kleine Umsätze, welche sich mit chemischen Mitteln niemals nachweisen lassen würden, noch sehr genau messen kann, und daher nicht auf die Verwendung von Katalysatoren mit grosser und eventuell schlecht definierter Oberfläche angewiesen ist.

Statt des Palladiums wird man vielleicht auch andere Metalle[1]), welche ähnlich wie Palladium reichlich Wasserstoff okkludieren, verwenden können.

Die weiteren in Aussicht genommenen Versuche sind in Gemeinschaft mit Herrn Dr. B. Rosenfeld geplant und zum Teil bereits in Angriff genommen worden.

V. Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Entladung wasserstoffhaltiger Palladiumdrähte an Hand von Leitfähigkeitsmessungen untersucht und gefunden:

1. Verschiedene Oxydationsmittel, wie Sauerstoff, saure Bichromatlösungen, Perhydrol und Lösungen von Eisenammoniakalaun reagierten lebhaft mit von Palladium okkludiertem Wasserstoff unter Entladung der Drähte.

2. Die Geschwindigkeit der Entladung in verdünnter saurer Bichromatlösung war während des Hauptteils der Reaktion konstant und daher nicht durch die sich ändernde Konzentration des Wasserstoffs im Draht bestimmt.

3. Bei sorgfältig konstant erhaltenem Zustand der Palladiumoberfläche war die (konstante) Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe aus dem Draht linear von der Konzentration des angewendeten Wasserstoffacceptors abhängig.

---

[1]) Vgl. dazu z. B.: M. v. Pirani, Z. Elektrochem. **11**, 555. 1905. Ferner A. Sieverts und E. Bergner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2394. 1911. A. Sieverts und G. Müller-Goldegg, Z. anorg. Ch. **131**, 65. 1923. A. Sieverts und E. Roell, Z. anorg. Ch. **150**, 261. **153**, 289. 1926. A. Sieverts und A. Gotta, Z. anorg. Ch. **172**, 1. 1928.

4. Aus den experimentellen Daten errechnet sich auf Grund der Theorie von Nernst ein Wert für die Grösse des aktiven Anteils der Gesamtdrahtoberfläche. Vergleicht man die Resultate der Rechnung mit den unter 2) und 3) qualitativ gezogenen Schlussfolgerungen, so findet man die Auffassung bestätigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffacceptors in der Lösung den Ablauf der Entladungsreaktion massgebend bestimmt.

5. Den grössten Einfluss auf die Entladungsgeschwindigkeit übt aber der von Fall zu Fall sehr verschiedene Zustand der Palladiumoberfläche aus. Zahlreiche als Katalysatorgifte bekannte Stoffe, wie Arsenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Jod, Thiophen und dessen Homologe unterbinden bzw. hemmen, schon in geringster Konzentration zugefügt, die Reaktion.

6. Man ist in der Lage, durch quantitative Verfolgung der unter der Wirkung verschiedener Reagenzien erfolgenden Entladung von Palladiumdrähten, Aufschluss über die von Fall zu Fall sehr stark verschiedene Beschaffenheit der Palladiumoberfläche zu erhalten.

7. Man kann die häufig noch unbekannten Eigenschaften eines beliebigen an der Palladiumoberfläche angelagerten, den Vorgang der Entladung des Palladiums beeinflussenden Stoffes studieren, indem man den „vergifteten“ Palladiumdraht mit den verschiedensten Reagenzien behandelt und in der angegebenen Weise beobachtet, ob, bzw. in welchem Masse, der Vergiftungszustand aufgehoben, bzw. geändert wird.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich herzlich für freundliche Zuwendung von Mitteln, Materialien und Apparaten.

Für die Durchsicht des Manuskripts bin ich Herrn Prof. Dr. K. Fajans, Herrn Privatdozent Dr. G. M. Schwab und Herrn Dr. B. Rosenfeld sehr zu Dank verbunden.

München, Elektrophysikalisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Handbuch der Mineralchemie, von C. Doelter und H. Leitmeier. Bd. IV, Lieferung 22 (Schlusslieferung). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Preis geh. M. 12.—.

Die abschliessende Lieferung des grossen Handbuches liegt vor; sie bringt noch einige mehr oder minder wichtige, dem Bernstein entfernt verwandte mineralische Harze und andere organische Substanzen, sowie im Nachtrag eine Reihe von neueren Mineralien, zum Teil auch problematischen Charakters. Es ist freilich etwas auffallend, wenn die so wichtigen Bentonite auf etwa einer halben Seite und mit wenigen Analysen abgehandelt werden, wo doch eine ganze Literatur in Amerika sich mit diesen Substanzen beschäftigt hat.

Mit den ausführlichen Sach- und Generalregistern gibt der Verlag[1]) alsdann noch einen Rückblick auf die Entwicklung des gesamten Handbuches, zu dem der Referent einige Worte bemerken möchte. Es ist überwältigend zu sehen, wie in diesem Werke die Herausgeber in Zusammenarbeit mit einer grossen Zahl von in- und ausländischen Mitarbeitern mit dem riesigen Stoff fertig wurden und ihn in den vorliegenden umfangreichen neun Bänden bewältigt haben. Die Statistik, welche der Rückblick gibt, nennt eindrucksvolle Zahlen. Die Leistung ist um so mehr zu bewundern, als selbst die schweren Kriegs- und Nachkriegsjahre den Mut der Autoren und des Verlags nicht zu brechen imstande gewesen sind. Man kann natürlich, wie der Referent an mehreren Stellen es freimütig ausgesprochen hat, auch der Meinung sein, dass in der mit den letzten Bänden immer mehr zunehmenden Breite der Darstellung des Stoffes oft etwas zuviel getan wurde. Trotz allem ist auch der Unterzeichnete voll aufrichtiger Bewunderung, und er fühlt etwas den berechtigten Stolz nach, mit welchem Hans Leitmeier im Vorwort für den Schlussband das ganze Werk als das erste vollendete, gross angelegte mineralogische Handbuch bezeichnet. Dies ist unbedingt anzuerkennen, und der Abschluss des Doelterschen Handbuches bedeutet ohne Zweifel einen ragenden Markstein in der Geschichte unserer Wissenschaft. Das Handbuch vermag ja nicht nur dem Mineralogen zu dienen, sondern bietet, wie unsere Besprechungen im einzelnen stets zu betonen vermochten, auch dem Chemiker und dem physikalischen Chemiker reiches Material für seine Arbeit. Die vielfältige Verknüpfung der Chemie mit der Lehre von den Mineralien, die heute aktuell gewordenen Probleme der Geochemie und alle verwandten Fragen werden im Stoff des Doelterschen Handbuches in reichem Masse angeregt. So darf man mit aufrichtigem Dank den Autoren und besonders den Herausgebern verbunden sein, und auch dem Verlag danken, der mit Treue und Hingabe an den grossen Grundgedanken des Werkes trotz aller Ungunst der Zeit durchhielt und das Werk auch äusserlich so schön ausgestattet hat.

W. Eitel.

[1]) Als Gesamtpreis des Werkes werden genannt (geb.) M. 520.—; der 3. Teil des IV. Bandes kostet geh. M. 64.—, geb. M. 68.—.